DEC 23 193

NEUE FOLGE · BAND 135 · HEFT 7–10

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.70

Ausgegeben am 6. Dezember 1932

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Helsinki

Gust. Komppa und Y. Talvitie: Studien in der Normaldecylreihe 193

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Deutschen Techn. Hochschule in Prag. (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. III. Mitteilung: Der Ersatz der Sulfogruppen im Anthrachinon gegen die Aminogruppe 204

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Arnold Weißberger und Emmerich Strasser: Zur Reinigung aromatischer Amine 209

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin

Harry Willstaedt und Fritz Reuter: Dibrom-pikrinsäure . . . 211

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Hanns John und Georg Behmel: Chinolinderivate, XL. Synthese der 2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure 215

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Gustav Heller: Über Isatyd und Isatol 222

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

K. H. Slotta und R. Behnisch: Umsetzung von primären und sekundären Amino-alkoholen und Amino-phenolen mit Aryl-sulfonsäure-chloriden 225

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Cluj

Eugen Macovski und Alexandru Silberg: Synthesen in der Homoneurinreihe, II. Homoneurine der Chinaalkaloide . . 237

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin

Ernst Bergmann, Hellmut Hoffmann und Hermann Meyer: Synthetische Versuche in der Reihe des Tetraphenylallens . . 245

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin

Ernst Bergmann und Walter Rosenthal: Über die Alkylierung von Azomethinverbindungen 267

R. Ahlberg-Örebro: Über die α-Brom-n-buttersäure. I. Mitteilung. Ihre Darstellung, Reinheit und Hydrolysiergeschwindigkeit. Mit 1 Figur 282

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 135, Heft 7—10 Dezember 1932

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Helsinki

Studien in der Normaldecylreihe

Von **Gust. Komppa** und **Y. Talvitie**

(Eingegangen am 4. Oktober 1932)

Die höheren Grenzkohlenwasserstoffe, deren Alkohole und sonstigen Derivate sind bis jetzt nicht genügend untersucht worden. Trotzdem das Vorkommen derartiger Verbindungen in zahlreichen Naturstoffen vermutet wird, ist es nur in einer beschränkten Anzahl von Fällen gelungen, diese in einwandfreiem Reinheitsgrad zu isolieren und deren Struktur in ausreichender Weise sicherzustellen. Mit wachsender Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül werden ja bekanntlich die Ähnlichkeit im physikalischen und chemischen Verhalten der einzelnen Homologen, sowie die Anzahl der möglichen Isomeren immer größer, wogegen die Löslichkeit und Flüchtigkeit entsprechend abnehmen. Die dadurch verursachten Schwierigkeiten bei der Konstitutionsermittlung derartiger aus Naturstoffen gewonnener Verbindungen lassen eine genaue Kenntnis der Eigenschaften solcher auf synthetischem Wege erhaltener Körper besonders wünschenswert erscheinen.

Von den Verbindungen der Decylreihe ist bis jetzt außer der n-Decansäure (Caprinsäure) und dem n-Decylaldehyd, der in verschiedenen ätherischen Ölen vorkommt[1]), nur der Grundkohlenwasserstoff, das n-Decan, in der Natur, und zwar als Bestandteil des amerikanischen Petroleums beobachtet worden.[2]) Jedoch ist die Einheitlichkeit bzw. der Reinheitsgrad dieses Decans recht zweifelhaft. Das daraus mit Chlor im Sonnenlicht gewonnene Chlorid stimmt zwar in seinen Eigenschaften mit einem von Schultz und Hartogh[3]) gewonnenen Stein-

[1]) Gildemeister, Die äther. Öle, 3. Aufl. I, 508 (1928).

[2]) Mabery, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 419 (1897); Mabery u. Hudson, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 482 (1897).

[3]) Ber. **42**, 3610 (1909).

kohlenteer-decan einigermaßen überein, dagegen haben wir für ein aus reinem prim. n-Decylalkohol dargestelltes Chlorid wesentlich andere Konstanten gefunden. Die aus Petroleum- und Steinkohlenteer-decan erhaltenen Chloride wird man also zumindest als Isomerengemische ansprechen müssen.

Von den übrigen Decyl-monohalogeniden sind das Fluorid[1]) und Jodid[2]) schon genauer beschrieben. Wir haben nun auch das bisher unbekannte prim. Bromid hergestellt, wobei als Nebenprodukt das von Grosjean[3]) beschriebene Decen-(1) erhalten wurde. Das prim. n-Decylbromid setzt sich mit Acetessigester in glatt verlaufender Reaktion um. Durch Ketonspaltung des so erhaltenen Decyl-acetessigesters kommt man zu einem Methyl-undecylketon.

Im Verlauf einer Untersuchung des Nachlaufs der Sulfitspiritusfabrikation[4]), wobei unter anderem auch Hexyl- und Heptylalkohol isoliert werden konnten, erhielten wir bei der Aufarbeitung einer hochsiedenden Fuselölfraktion eine zwischen 230 und 233° siedende Fraktion, die möglicherweise aus Decylalkohol bestehen konnte. Bei der näheren Untersuchung war das Ergebnis ein negatives, jedoch wurden wir dadurch veranlaßt, uns eingehender mit dem Decylalkohol und seinen Derivaten zu befassen.

Dieser Alkohol ist bis jetzt nur auf synthetischem Wege erhalten worden[5]), ebenso wie seine Ester mit salpetriger Säure[6]), Salpetersäure[6]), Essigsäure[7]) und Caprinsäure.[8]) Kerschbaum[9]) berichtet zwar über einen Decylalkohol als Bestandteil des verseiften Moschuskörneröls, doch ist es, da nähere Angaben fehlen, fraglich, ob es sich um einen normalen Alko-

[1]) Swarts, Bull. soc. chim. Belg. (5) 7, 438ff. (1921); Chem. Zentralbl. 1921, III, 1457.

[2]) Krafft, Ber. 19, 2219 (1886).

[3]) Ber. 25, 478 (1892).

[4]) Ann. Acad. Scient. Fenn. A. XXXIII, Nr. 11 (1931); Chem. Zentralbl. 1931, II, 2074.

[5]) Krafft, Ber. 16, 1717 (1883); Bouveault u. Blanc, Compt. rend. 137, 60 (1903) u. a.

[6]) Bouveault u. Wahl, Compt. rend. 36, 1564 (1903).

[7]) Jacobsen, Ann. Chem. 184, 179 (1877); Krafft, Ber. 16, 1717 (1883); Schultz u. Hartogh, Ber. 42, 3611 (1909).

[8]) Bouveault, Bull. soc. chim. (3) 31, 1311 (1904).

[9]) Ber. 46, 1733 (1913).

hol dieser Reihe handelt. Über das Acetat fanden sich in der Literatur widersprechende Angaben. Auch in diesem Falle konnte nachgewiesen werden, daß ein von Schultz und Hartogh[1]) aus Steinkohlenteer-decan über das oben erwähnte Chlorid dargestelltes Acetat jedenfalls nicht die ihm zugeschriebene Konstitution besitzt. Das von uns erhaltene Decyl-acetat stimmte im Siedepunkt genau mit dem erstmalig von Krafft[2]) dargestellten überein, während der Ester von Schultz und Hartogh um 50—60° niedriger siedete, also ungefähr ebenso hoch wie das n-Heptylacetat. Von den zahlreichen von uns neu dargestellten Estern des Decylalkohols sowohl mit aliphatischen als aromatischen Carbonsäuren verdient das Benzoat besondere Erwähnung. Der eigentümliche Geruch dieses Esters erinnert ganz ausgesprochen an eine Pflanze aus der Familie der Umbelliferae, das Heracleum giganteum. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß man es hier mit einem im Pflanzenreich vorkommenden Decylderivat zu tun hat.

Außer mehreren, den Decylrest enthaltenden Äthern, von denen bis jetzt kein einziger bekannt war, haben wir noch verschiedene für die Charakterisierung des Alkohols wichtige Derivate, wie das Phenylurethan, das Aminochlorhydrat, den Phenylharnstoff u. a. dargestellt, alles gut krystallisierende Körper von scharfem Schmelzpunkt.

Schließlich wäre noch zu erwähnen, daß bei zahlreichen von uns dargestellten, sowie einigen schon früher bekannten Decylderivaten die Molekularrefraktion und Dispersion bestimmt wurde. Die Exaltationen der rein aliphatischen gesättigten Verbindungen liegen sämtlich innerhalb der Fehlergrenze, können also, wie vorauszusehen war, als nicht vorhanden betrachtet werden. Dagegen konnten an den drei untersuchten aromatischen Körpern die ihnen wegen ihrer Bindungsverhältnisse zukommenden Exaltationen recht deutlich beobachtet werden. Im Phenyl-decyläther ist das optische Gleichgewicht des Benzolkerns durch die Decyloxy-Seitenkette gestört, das Decylbenzoat hat ein konjugiertes System und das Decyl-cinnamat eine gehäufte Konjugation. Die ermittelten Werte sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

---

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

Name	Formel	Mol.-Gew.	d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	n_β^{20}	n_γ^{20}	M_α ber.	
Decanol-(1) . . .	$C_{10}H_{22}O<$	158,18	0,8300	1,43503	1,43719	1,44247	1,44685	49,69	4
1-Chlor-decan .	$C_{10}H_{21}Cl$	176,63	0,8696	1,43573	1,43799	1,44346	1,44794	53,00	5
1-Brom-decan .	$C_{10}H_{21}Br$	221,09	1,0683	1,45251	1,45504	1,46116	1,46636	55,76	5
1-Jod-decan . .	$C_{10}H_{21}J$	268,09	1,2567	1,48269	1,48589	1,49377	1,50051	60,83	6
Methyl-n-Decyl-äther	$C_{11}H_{24}O<$	172,19	0,7973	1,41952	1,42177	1,42696	1,43129	54,48	5
Äthyl-n-Decyl-äther	$C_{12}H_{26}O<$	186,21	0,7942	1,42032	1,42227	1,42753	1,43173	59,08	5
n-Propyl-n-Decyläther . . .	$C_{13}H_{28}O<$	200,22	0,7973	1,42273	1,42487	1,43019	1,43444	63,68	6
n-Buthyl-n-Decyläther . . .	$C_{14}H_{30}O<$	214,24	0,8009	1,42565	1,42777	1,43302	1,43735	68,27	6
Di-n-Decyläther	$C_{20}H_{42}O<$	298,34	0,8187	1,43955	1,44182	1,44743	1,45206	95,86	9
Phenyl-n-Decyl-äther	$C_{16}H_{26}O<\overline{\Gamma}_3$	234,21	0,8981	1,48279	1,48618	1,49474	1,50213	73,79	7
n-Decylformiat	$C_{11}H_{22}O<O''$	186,18	0,8732	1,42484	1,42707	1,43217	1,43648	54,41	5
n-Decylacetat .	$C_{12}H_{24}O<O''$	200,19	0,8671	1,42494	1,42727	1,43257	1,43698	59,00	5
n-Decyl-propionat	$C_{13}H_{26}O<O''$	214,21	0,8639	1,42696	1,42907	1,43434	1,43863	63,60	6
n-Decylbutyrat	$C_{14}O_{28}O<O''$	228,22	0,8617	1,42867	1,43077	1,43613	1,44048	68,20	6
n-Decylcaprinat	$C_{20}H_{40}O<O''$	312,32	0,8586	1,44006	1,44232	1,44783	1,45236	95,78	9
n-Decylbenzoat	$C_{17}H_{26}O<O''\overline{\Gamma}_5$	262,21	0,9497	1,48453	1,48801	1,49697	1,50467	78,31	7
n-Decylcinnamat	$C_{19}H_{28}O<O''\overline{\Gamma}_4$	288,22	0,9576	1,51381	1,51903	1,53342	— *)	87,01	9
n-Decylacet-essigester . .	$C_{16}H_{30}O<O_2''$	270,24	0,9206	1,44037	1,44272	1,44833	1,45284	77,40	7

*) Die γ-Linie war nicht sichtbar

Experimenteller Teil

1-Chlor-Decan (prim. n-Decylchlorid)

Der in Tetrachlorkohlenstoff gelöste n-Decylalkohol wird mit der $1\,^1/_2$ fachen Menge Phosphorpentachlorid allmählich unter Eiskühlung versetzt. Nach 2 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Reaktionsprodukt destilliert. Siedepunkt$_{760}$ 223—223,5°, Sdp$_{15,5}$ 105—105,5°. Das Chlorid ist ein farbloses Öl von eigentümlichem Geruch.

0,1853 g Subst.: 10,6 ccm n/10-$AgNO_3$, 0,03759 g Cl.

$C_{10}H_{21}Cl$ Ber. Cl 20,07 Gef. Cl 20,23

M_α		M_D		M_β		M_γ		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$	
ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
49,69	49,75	49,90	49,95	50,44	50,47	50,89	50,91	0 75	0,74	1,20	1,18
53,00	53,08	53,25	53,32	53,84	53,90	54,33	54,37	0,84	0,82	1,33	1,29
55,76	55,89	56,03	56,15	56,68	56,81	57,24	57,36	0,92	0,92	1,48	1,47
60,83	60,89	61,18	61,24	62,02	62,08	62,75	62,80	1,19	1,19	1,92	1,91
54,48	54,60	54,72	54,85	55,32	55,45	55,81	55,93	0,84	0,85	1,33	1,33
59,08	59,37	59,34	59,61	59,99	60,26	60,52	60,78	0,91	0,89	1,44	1,41
63,68	63,91	63,96	64,19	64,65	64,90	65,23	65,46	0,97	0,99	1,55	1,55
68,27	68,49	68,58	68,79	69,32	69,53	69,94	70,13	1,04	1,05	1,64	1,67
95,86	95,96	96,28	96,39	97,33	97,45	98,21	98,32	1,47	1,49	2,35	2,36
73,79	74,45	74,21	74,90	75,21	76,02	76,07	76,98	1,42	1,57	2,28	2,53
54,41	54,50	54,65	54,75	55,25	55,32	55,74	55,80	0,84	0,82	1,33	1,30
59,00	59,03	59,27	59,31	59,91	59,95	60,45	60,48	0,91	0,92	1,45	1,45
63,60	63,66	63,89	63,93	64,58	64,62	65,16	65,17	0,98	0,96	1,56	1,51
68,20	68,23	68,50	68,52	69,25	68,27	69,87	69,87	1,05	1,04	1,67	1,64
95,78	95,88	96,21	96,31	97,26	97,35	98,14	98,20	1,44	1,47	2,36	2,32
78,31	79,06	78,76	79,55	79,80	80,79	80,71	81,85	1,49	1,73	2,40	2,79
87,01	90,59	87,53	91,36	88,73	93,47	—	—	1,72	2,88	—	—
77,40	77,42	77,75	77,78	78,56	78,63	79,32	79,32	1,16	1,21	1,92	1,90

1-Brom-Decan (prim. n-Decylbromid)

Das Bromid wird durch Behandeln des n-Decylalkohols mit Brom und rotem Phosphor erhalten. $Sdp._{15,5}$ 117,6—118°, $Sdp._8$ 104—104,4°. Es stellt ein farbloses, leicht bewegliches Öl dar.

0,2412 g Subst.: 10,9 ccm n/10-$AgNO_3$, 0,0872 g Br.

$C_{10}H_{21}Br$ Ber. Br 36,14 Gef. Br 36,15

n-Decyl-acetessigester

2,5 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, 16 g Acetessigester, 12 g n-Decylbromid und etwas Natriumjodid

werden mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Das nach dem Entfernen des Äthers hinterbleibende Produkt siedet nach mehrfachem Rektifizieren im Vakuum bei 171—171,5° und 9 mm.

0,1105 g Subst.: 0,2864 g CO_2, 0,1120 g H_2O.

$C_{16}H_{30}O_3$	Ber.	C 71,05	H 11,19
	Gef.	„ 70,68	„ 11,35

Durch Spaltung des Decyl-acetessigesters mit sehr verdünnter Schwefelsäure im Bombenrohr bei 200° wurde das von Guérin[1]) beschriebene Methyl-n-undecylketon erhalten. Das Keton schmolz bei 28°, das daraus erhaltene Semicarbazon bei 123°.

Methyl-n-Decyläther

In eine Lösung von 15,8 g Decylalkohol in 100 g Benzol werden 2,3 g Natrium eingetragen. Nach 4 stündigem Kochen wird das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Dann werden zu der in Benzol suspendierten Masse 15 g Dimethylsulfat allmählich zugegeben. Nach kurzem Erwärmen wird über Nacht stehen gelassen, darauf mit Wasser versetzt und die Benzollösung abgetrennt, getrocknet und fraktioniert. Das Rohprodukt wird durch mehrmalige Destillation über Natrium rektifiziert, $Sdp._{15,5}$ 100,5°, $Sdp._{760}$ 213,3—213,5°. Der Methyl-Decyläther ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an die Halogenide erinnert.

0,1160, 0,2321 g Subst.: 0,3276, 0,6566 g CO_2, 0,1441, 0,2802 g H_2O.

$C_{11}H_{24}O$	Ber.	C 76,66	H 14,05
	Gef.	„ 77,01, 77,10	„ 13,91, 13,52

Äthyl-n-Decyläther

25 ccm einer Natriumalkoholatlösung (1,3 g Na und 30 ccm Äthylalkohol) und 13,4 g Decyljodid werden zusammen zum Sieden erhitzt, bis die Lösung neutral reagiert. Dann fügt man den Rest der Alkoholatlösung zu und erhitzt noch 3 Stunden. Darauf wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser ge-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 29, 1128 (1903).

waschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Nach mehrmaligem Rektifizieren über Natrium siedet der erhaltene Äther bei 99,6—99,8° und 8 mm bzw. bei 223,5—224° unter Atmosphärendruck. Er stellt ein etwas nach Apfelsinenschalen riechendes Öl dar.

0,1161, 0,1691 g Subst.: 0,3282, 0,4810 g CO_2, 0,1423, 0,2093 g H_2O.

$C_{12}H_{26}O$	Ber.	C 77,33	H 14,08
	Gef.	„ 77,09, 77,57	„ 13,77, 13,86

n-Propyl-n-Decyläther

Dieser Äther wird durch doppelte Umsetzung von Natriumpropylat mit n-Decyljodid nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt. Er siedet nach mehrmaligem Rektifizieren über Natrium im Vakuum bei 122,5° (15,5 mm) bzw. 242,5° (760 mm) und besitzt einen unangenehmen, den Decylderivaten eigenen Geruch. Der Körper verbrannte außerordentlich schwer und es konnten nur ungenaue Analysenwerte erhalten werden.

0,2482, 0,1151 g Subst.: 0,7002, 0,3324 g CO_2, 0,3020, 0,1409 g H_2O.

$C_{13}H_{28}O$	Ber.	C 77,91	H 14,09
	Gef.	„ 76,93, 78,75	„ 13,63, 13,71

Di-n-Decyläther

Zu 9 g Natriumdecylat, in Xylol suspendiert, werden 13,4 g Decyljodid hinzugefügt und 2 Tage lang unter häufigem Schütteln unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Dann wird mit Wasser versetzt, die Xylolschicht abgehoben, getrocknet und einer Destillation im Vakuum unterworfen. $Sdp._{15,5}$ 196°. Ausbeute nur 0,8 g. In der Kälte erstarrt der Äther zu farblosen, blättchenförmigen Krystallen, die bei 16° schmelzen und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0,1102 g Subst.: 0,3238 g CO_2, 0,1403 g H_2O.

$C_{20}H_{42}O_2$	Ber.	C 80,44	H 14,19
	Gef.	„ 80,13	„ 14,26

Phenyl-n-Decyläther

Den Phenyl-Decyläther gewannen wir in oben beschriebener Weise aus Natriumphenolat und n-Decyljodid. Das überschüssige Phenol wurde durch Waschen der ätherischen Lösung

mit Natronlauge und Wasser entfernt. $Sdp._{15}$ 178°. In der Kälte erstarrte der Körper zu langen Nadeln, die bei 8—10° schmolzen.

0,2503 g Subst.: 0,7521 g CO_2, 0,2452 g H_2O.

$C_{16}H_{26}O$	Ber.	C 81,98	H 11,19
	Gef.	„ 81,98	„ 10,97

Ester des Decylalkohols

n-Decylformiat wird erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung von gleichen Teilen Ameisensäure und Decylalkohol. $Sdp._9$ 105,1—105,3°.

0,0986 g Subst.: 0,2575 g CO_2, 0,1028 g H_2O.

$C_{11}H_{22}O_2$	Ber.	C 70,89	H 11,91
	Gef.	„ 71,09	„ 11,68

n-Decylacetat entsteht bei der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf n-Decylalkohol und ist ein leicht verseifbares Öl. $Sdp._{15,5}$ 125,6—125,8°, $Sdp._{760}$ 244°.

0,1996, 0,1573 g Subst.: 0,5270, 0,4131 g CO_2, 0,2080, 0,1722 g H_2O.

$C_{12}H_{24}O_2$	Ber.	C 71,98	H 12,08
	Gef.	„ 72,00, 71,59	„ 11,67, 12,26

Das Decylacetat von Krafft[1]) ist ein leicht verseifbares Öl vom Sdp. 125—126° (15 mm). Es stimmt also mit dem von uns dargestellten gut überein. Dagegen hat das Acetat von Schultz und Hartogh[2]) einen Siedepunkt von nur 187 bis 190° (720 mm) und soll gegen alkoholische Kalilauge sehr beständig sein.

n-Decylpropionat wird erhalten durch Kochen von n-Decylalkohol mit n-Propionsäure und etwas konz. Schwefelsäure, und ist ein wasserhelles Öl, dessen Geruch, besonders in Verdünnung, etwas an Moschus erinnert. $Sdp._{15,5}$ 138,2 bis 138,6°, $Sdp._8$ 123,9—124,3°.

0,1756 g Subst.: 0,4711 g CO_2, 0,1923 g H_2O.

$C_{13}H_{26}O_2$	Ber.	C 72,83	H 12,24
	Gef.	„ 73,16	„ 12,26

n-Decyl-butyrat wird dargestellt durch Veresterung von n-Buttersäure mit n-Decylalkohol und konz. Schwefelsäure, und ist ein farbloses Öl. $Sdp._8$ 134,8—135°, $Sdp._{15,5}$ 149,8°.

---

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

0,2860, 0,1840 g Subst.: 0,7760, 0,4952 g CO_2, 0,3121, 0,2020 g H_2O.

$C_{14}H_{28}O_2$	Ber.	C 73,61	H 12,37
	Gef.	„ 73,99, 73,39	„ 12,22, 12,29

n-Decyl-palmitat entsteht aus n-Decylalkohol und n-Palmitinsäure mit ein paar Tropfen Schwefelsäure und krystallisiert aus Alkohol in großen Blättchen vom Schmp. 30°. Es ist leicht löslich in Benzol, Ligroin, Methanol und Äthanol.

0,0959 g Subst.: 0,2762 g CO_2, 0,1110 g H_2O.

$C_{26}H_{52}O_2$	Ber.	C 78,70	H 13,22
	Gef.	„ 78,54	„ 12,96

n-Decyl-pyruvinat wird erhalten aus n-Decylalkohol, Brenztraubensäure und etwas Schwefelsäure und ist ein gelbliches Öl. Da der Ester nicht unzersetzt destillierbar ist, wurde zwecks Identifikation das Semicarbazon dargestellt. Dieses schmilzt, aus Methanol umkrystallisiert, bei 143°.

0,1005 g Subst.: 13,1 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{14}H_{27}O_3N_3$	Ber. N 14,73	Gef. N 14,81

n-Decyl-benzoat erhält man aus Decylalkohol und Benzoylchlorid nach der Methode von Schotten-Baumann. Es ist ein nach Heracleum giganteum riechendes Öl, das bei 195,8° (8 mm) siedet.

0,2008 g Subst.: 0,5721 g CO_2, 0,1795 g H_2O.

$C_{17}H_{26}O_2$	Ber.	C 77,80	H 10,00
	Gef.	„ 77,69	„ 10,01

n-Decyl-Nitrobenzoat bildet sich aus n-Decylalkohol und p-Nitrobenzoylchlorid. Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen, weißen Schuppen vom Schmp. 30,2°.

0,2080 g Subst.: 9,0 ccm N (16°, 757 mm).

$C_{17}H_{25}O_4N$	Ber. N 4,56	Gef. N 4,98

n-Decyl-p-amidobenzoat-chlorhydrat wird erhalten durch Reduktion des Decyl-Nitrobenzoats mit salzsaurer Stannochloridlösung. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt der Körper ziemlich unscharf bei 161°.

0,1794 g Subst.: 5,8 ccm n/10-NaOH.

$C_{17}H_{28}O_2NCl$	Ber. Cl 11,30	Gef. Cl 11,46

n-Decylcinnamat wird dargestellt durch Erhitzen von n-Decylalkohol mit Cinnamylchlorid. Nach 4 maliger Rektifi-

kation siedet die Verbindung bei 218° (8 mm) bzw. 224° (11 mm) und erstarrt in der Kälte zu Krystallen vom Schmp. 7°.

0,2140 g Subst.: 0,6200 g CO_2, 0,1833 g H_2O.

$C_{19}H_{38}O_2$	Ber.	C 79,11	H 9,79
	Gef.	„ 79,00	„ 9,59

n-Decylphenylurethan und Decylnaphthylurethan

Bei der Umsetzung des n-Decylalkohols mit Phenylisocyanat erhält man das Phenylurethan in Form kleiner, nadelförmiger Krystalle, die aus Benzol und danach aus Alkohol umkrystallisiert bei 59,6° schmelzen.

0,1092 g Subst.: 5,1 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{17}H_{27}O_2N$ Ber. N 5,05 Gef. N 5,38

Das auf analoge Weise aus Naphthylisocyanat und Decylalkohol gewonnene Naphthylurethan schmolz, aus Benzol und danach aus Alkohol umkrystallisiert, bei 71,4°.

0,2010, 0,2010 g Subst.: 7,9, 7,8 ccm N (17,5°, 7,54 ccm).

$C_{21}H_{29}O_2N$ Ber. N 4,28 Gef. N 4,49, 4,44

n-Decylphthalimid und n-Decyl-aminchlorhydrat

Erhitzt man Phthalimidkalium und Decyljodid mehrere Stunden auf 200°, so erhält man das Decylphthalimid, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 56° schmilzt. Es bildet flache, derbe Prismen.

0,2006 g Subst.: 8,5 ccm N (15°, 757 mm).

$C_{18}H_{25}O_2N$ Ber. N 4,88 Gef. N 4,92

Behandelt man das Decylphthalimid mehrere Stunden mit konz. Salzsäure im Bombenrohr bei 200°, so entsteht das Aminchlorhydrat, das aus alkalischer Lösung als freies Amin mit Wasserdampf abgeblasen und dann mit konz. Salzsäure wieder in das Aminochlorhydrat verwandelt wird. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 194°.

Phenyl-n-Decylharnstoff und α-Naphthyl-n-Decylharnstoff

Aus Decylamin und Phenylisocyanat entsteht nach stürmisch verlaufender Reaktion Phenyl-decylharnstoff als dicker Krystall-

brei. Aus Benzol–Benzin, darauf aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert erhält man Nadeln vom Schmp. 84,2°.

0,1000 g Subst.: 9,0 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{17}H_{28}ON_2$ Ber. N 10,14 Gef. N 10,55

Auf analoge Weise erhält man bei Anwendung von α-Naphthylisocyanat, am besten in Benzollösung zwecks Vermeidung allzu heftiger Reaktion, den α-Naphthyl-n-decylharnstoff. Aus Benzol oder Alkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 129,5°.

0,2178 g Subst.: 16,1 ccm N (12°, 752 mm).

$C_{21}H_{30}ON_2$ Ber. N 8,59 Gef. N 8,64

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

III. Mitteilung:

Der Ersatz der Sulfogruppen im Anthrachinon gegen die Aminogruppe

Von **Karl Lauer**

(Eingegangen am 30. September 1932)

In der vorhergehenden Mitteilung konnte gezeigt werden, daß beim Austausch der Sulfogruppen des Anthrachinons gegen Wasserstoff oder Chlor die Aktionskonstanten der einzelnen α- bzw. β-Stellungen für diese Reaktionen praktisch gleich groß sind und Verschiedenheiten in der Reaktionsgeschwindigkeit auf Unterschiede in den Aktivierungsenergien zurückzuführen sind.

In Fortführung dieser Arbeit und um eine neuerliche Bestätigung dieser Tatsachen zu geben, wurde eine weitere Austauschreaktion der Anthrachinon-sulfosäuren reaktionskinetisch gemessen, und zwar der Ersatz der Sulfogruppen durch die Aminogruppe. Die allgemeine Formulierung dieser Reaktion lautet:

$$C_{14}H_7O_2.SO_3H + NH_3 = C_{14}H_7O_2.NH_2 + H_2SO_3.$$

Die demnach entstehende schweflige Säure gibt Anlaß zur Bildung von Nebenprodukten, die das Bild der Reaktion trüben und eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten unmöglich machen. In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurden die Ergebnisse von Versuchen mitgeteilt, aus denen zu ersehen ist, daß die in zahlreichen Patenten[1]) vorgeschlagene Oxydation

[1]) DRP. 256515, Frdl. 11, 551; DRP. 391073, Frdl. 14, 847.

der schädlichen schwefligen Säure zu unschädlicher Schwefelsäure durch Verwendung der verschiedensten Oxydationsmittel für diese reaktionskinetische Studie unbrauchbar ist.[1]) Dagegen kann man die in anderen Patenten empfohlene Fällung der schwefligen Säure durch Salze, deren Kationen schwer lösliche Sulfite bilden, anwenden.[2])

Zu den Versuchen selbst ist zu bemerken, daß sie nach den in den Tabellen gemachten Angaben ausgeführt wurden. Die verwendete Apparatur war eine stählerne Bombe, die es gestattete, den Druck abzublasen und Wasser zum Reaktionsgemisch zulaufen zu lassen. Gearbeitet wurde so, daß die Bombe gefüllt und in das vorgeheizte Ölbad eingehängt wurde. Die Reaktionstemperatur wurde längstens nach 2—3 Minuten erreicht und von diesem Augenblick an die Zeit genommen. Bei der verhältnismäßig kleinen Reaktionsgeschwindigkeit spricht sich diese Ungenauigkeit nicht im Ergebnis aus. Die Zahlen der Tabellen zeigen, daß in jedem Falle genügend übereinstimmende Konstanten erhalten wurden. Nach Ablauf der gewünschten Reaktionsdauer wurde der Druck abgeblasen und sogleich kaltes Wasser der Reaktionsmasse zugesetzt. Die Reinheit der erhaltenen Produkte wurde durch Schmelzpunktsbestimmung überprüft.

Da die Verwendung äquimolekularer Mengen Sulfosäure und Ammoniak nicht zu brauchbaren Ergebnissen führte, wurde mit einem großen Überschuß an Ammoniak (100 Mol.) gearbeitet und so die Konzentration desselben praktisch konstant gehalten, so daß die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten mittels der Formel für monomolekulare Reaktionen erfolgen konnte.

Aus den Versuchsergebnissen wurden rechnerisch die Werte für die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten bestimmt. Auch hier wurde bei den Disulfosäuren wieder nur die Umsetzung der ersten Sulfogruppe messend verfolgt. Übereinstimmend mit den Ergebnissen der vorhergehenden Mitteilung wurde festgestellt, daß auch bei der Austausch-

---

[1]) K. Lauer, dies. Journ. [2] **135**, 178 (1932).

[2]) DRP. 267212, Frdl. **11**, 552; DRP. 273810, Frdl. **12**, 411; DRP. 347683, Frdl. **13**, 398.

reaktion Sulfogruppe–Aminogruppe im Anthrachinon die α-Stellungen bzw. die β-Stellungen je eine gleiche, bestimmte Aktionskonstante haben, Unterschiede der einzelnen Stellungen in der Reaktionsgeschwindigkeit also wieder auf Unterschiede in den Aktivierungsenergien zurückzuführen sind.

In den Tab. 1—18 sind die Einzelwerte der Versuche wiedergegeben. Tab. 19 gibt eine Zusammenstellung aller berechneten Geschwindigkeitskonstanten, der Aktivierungsenergien q und der Aktionskonstanten α.

Die Versuche wurden mit 20 prozent. Ammoniak ausgeführt, die Aufarbeitung erfolgte durch Filtration, Auskochen mit schwacher Salzsäure und schwacher Natronlauge. Als Zusatz wurden verwendet: 1,5 Mol. Bariumchlorid und 10 Mol. Ammonchlorid, berechnet auf angewendete Sulfosäure. Die Sulfosäuren wurden in 0,1 n-Lösung verwendet.

Tabelle 1
1-Aminoanthrachinon
Temp. 160°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	240	0,0755	1,17
2	300	0,0692	1,23
3	420	0,0570	1,34
4	600	0,0511	1,12
5	720	0,0378	1,21

$k_{160} = 1{,}21 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 2
1-Aminoanthrachinon
Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	240	0,0481	3,05
2	300	0,0381	3,22
3	420	0,0263	3,18
4	600	0,0157	3,08

$k_{180} = 3{,}13 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 3
1-Aminoanthrachinon
Temp. 200°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	120	0,0445	6,73
2	240	0,0192	6,89
3	300	0,0138	6,58
4	420	0,0061	6,64

$k_{200} = 6{,}71 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4
1,5-Diaminoanthrachinon
Temp. 160°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	60	0,0761	4,56
2	120	0,0575	4,61
3	240	0,0345	4,43
4	300	0,0244	4,70
5	420	0,0153	4,46

$k_{160} = 4{,}55 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5
1,5-Diaminoanthrachinon
Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^2$
0	—	0,1000	—
1	60	0,0495	1,02
2	120	0,0249	1,16
3	240	0,0075	1,08
4	300	0,0068	1,29

$k_{180} = 1{,}14 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 6
1,5-Diaminoanthrachinon
Temp. 200°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^2$
0	—	0,1000	—
1	30	0,0494	2,35
2	60	0,0226	2,48
3	120	0,0057	2,38
4	240	0,0036	2,31

$k_{200} = 2{,}38 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 7
1,8-Diaminoanthrachinon
Temp. 160°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	120	0,0942	4,98
2	240	0,0893	4,69
3	300	0,0866	4,76
4	420	0,0814	4,88
5	600	0,0745	4,92

$k_{160} = 4{,}85 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 8
1,8-Diaminoanthrachinon
Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	120	0,0862	1,24
2	240	0,0718	1,38
3	300	0,0655	1,41
4	420	0,0620	1,14
5	600	0,0533	1,05

$k_{180} = 1{,}24 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 9
1,8-Diaminoanthrachinon
Temp. 200°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	120	0,0713	2,82
2	240	0,0531	2,64
3	300	0,0437	2,76
4	420	0,0324	2,68

$k_{200} = 2{,}72 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 10
2-Aminoanthrachinon
Temp. 160°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	240	0,0943	2,45
2	300	0,0936	2,33
3	420	0,0917	2,06
4	600	0,0867	2,28
5	720	0,0841	2,41

$k_{160} = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 11
2-Aminoanthrachinon
Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	240	0,0804	9,09
2	300	0,0744	9,83
3	420	0,0676	9,34
4	600	0,0584	8,96
5	720	0,0499	9,64

$k_{180} = 9{,}4 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 12
2-Aminoanthrachinon
Temp. 200°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	240	0,0480	2,91
2	300	0,0437	2,76
3	420	0,0298	2,88
4	600	0,0160	3,05

$k_{200} = 2{,}9 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 13
2,7-Disulfosäure. Temp. 160°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^5$
0	—	0,1000	—
1	240	0,0994	2,56
2	300	0,0992	2,53
3	420	0,0990	2,41
4	600	0,0985	2,39
5	720	0,0982	2,47

$k_{160} = 2{,}47 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 14
2,7-Disulfosäure. Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^4$
0	—	0.1000	—
1	240	0,0975	1,06
2	300	0,0959	1,24
3	420	0,0951	1,18
4	600	0,0929	1,10
5	720	0,0908	1,19

$k_{180} = 1{,}15 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 15
2,7-Disulfosäure. Temp. 200°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	240	0,0917	4,08
2	300	0.0891	3,84
3	420	0,0848	3,92
4	600	0,0785	4,04

$k_{200} = 3{,}98 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 16
2,6-Disulfosäure. Temp. 160°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	240	0,0833	7,58
2	300	0,0801	7,42
3	420	0,0737	7,29
4	600	0,0647	7,26
5	720	0,0606	6,95

$k_{160} = 7{,}3 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 17
2,6-Disulfosäure. Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	240	0,0506	2 84
2	300	0,0440	2,74
3	420	0,0318	2,72
4	600	0,0174	2,91
5	720	0,0154	2,59

$k_{180} = 2{,}76 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 18
2,6-Disulfosäure. Temp. 200°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	60	0,0611	8,22
2	120	0,0374	8,21
3	240	0,0134	8,36
4	300	0,0085	8,19
5	420	0,0032	8,42

$k_{200} = 8{,}28 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 19. Austausch der ersten Sulfogruppe gegen die Aminogruppe

Säure	$k \cdot 10^4$			q = cal.		$a \cdot 10^{-8}$ min.	
	160	180	200	160—180	180—200	160—180	180—200
1-	12,1	31,3	67,1	18610	16340	0,027	0,002
1,5-	45,5	114,0	238,0	18000	15820	0,049	0,004
1,8-	4,8	12,4	27,2	19160	16840	0,019	0,002
2-	2,3	9,4	29,0	27450	24650	140,000	6,3
2,7-	0,2	1,1	3,9	30110	26390	330,000	5,3
2,6-	7,3	27,6	82,8	26120	23280	92,000	4,1

Bezüglich Berechnung und Bezeichnungen wird auf die vorhergehende II. Mitteilung verwiesen.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Zur Reinigung aromatischer Amine

Von **Arnold Weißberger** und **Emmerich Strasser**

(Eingegangen am 6. Oktober 1932)

Aromatische Amine neigen bekanntlich dazu, sich beim Aufbewahren zu verfärben; so werden Äthylanilin, p-Phenylendiamin und p-Aminophenol violett, andere Amine grau bis schwarz. Die Verunreinigungen sind durch Umkrystallisieren meist sehr schwer zu entfernen und die so gereinigten Verbindungen gewinnen nach einiger Zeit das alte Aussehen wieder. Die Destillation ist an sich wirksamer, aber häufig nicht möglich und, wie wir nach wiederholter Vakuumdestillation beim Äthylanilin und Amino-hydrochinon-dimethyläther feststellten, ebenfalls der weiter unten beschriebenen Reinigung unterlegen.

Die farbigen Verunreinigungen entstehen zweifellos durch Oxydation, die — wie Beobachtungen über Beständigkeit besonders reiner aromatischer Amine[1]) und Arbeiten über ihre Autoxydation[2]) annehmen lassen — durch Schwermetalle katalysiert wird.

Die Reinigung der Amine mußte also anstreben, nicht nur die farbigen Verunreinigungen zu entfernen oder zur Aminstufe zu reduzieren, sondern auch, damit die gereinigten Produkte beständig werden, die vorhandenen Oxydationskatalysatoren unschädlich zu machen. Beides geschieht in einfachster Weise auf dem folgenden Wege:

Die zu reinigende Base wird in verdünnter Salzsäure ge-

[1]) C. Wurster, Ber. 12, 524 (1879).

[2]) Die Rolle des Kupfers bei der Autoxydation aliphatischer Amine und Hydroxylverbindungen hat W. Traube, Ber. 44, 3141 (1911), studiert. A. Reid, Ber. 63, 1920 (1930), konnte seine katalytische Wirkung bei der Autoxydation von Leukobasen messen. Nach N. Kameyama u. Sh. Oka, Chem. Zentralbl. 1929, II, 2090, beruht die oxydations-katalytische Wirkung der japanischen sauren Tonerde gegenüber Benzidin und Leukomalachitgrün-hydrochlorid auf Eisen und Mangan. Sie konnte mit künstlichen Tonerden erst auf Zusatz der genannten Metalle erzielt werden.

löst, je nach dem Grade der Verunreinigung mit 5—10 Teilen Zinn-2-chlorid auf 100 Teile Amin versetzt und auf etwa 50° erwärmt. Dabei hellt sich die Farbe der Lösung bereits merklich auf, viel stärker aber bei der nachfolgenden Ausfällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff. Die farbigen Verunreinigungen werden hierbei meist schon bei einmaliger Behandlung, bei sehr stark verunreinigten Präparaten aber sicher bei ihrer Wiederholung vollständig entfernt. Nachdem sich das Zinnsulfid eventuell auf Zusatz von Natriumchlorid abgesetzt hat, ist die Lösung klar und farblos. Nach der Filtration wurden schwerlösliche Amine direkt mit Alkali, gegebenenfalls nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Natriumsulfit[1]) ausgefällt. Das in Wasser zu leicht lösliche p-Phenylen-diamin wurde aus der alkalischen Lösung ausgeäthert. Wir haben auf diese Weise die folgenden Basen gereinigt:

p-Phenylen-diamin, m-Phenylen-diamin, Benzidin, Tetramethylbenzidin, 4,4-Diamino-diphensäure, Aminohydrochinon-dimethyläther, p-Aminophenol und Äthylanilin.

Nach einmaligem Umkrystallisieren veränderten sich die ersten sieben vollkommen farblosen Amine selbst bei wochenlangem Stehen in mit Watte verschlossenen Gläsern nur minimal, während sich die gleichen durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigten Basen, außer Benzidin, intensiv färbten. Weniger beständig war Äthylanilin, das aber auch eine nur durch Destillation gereinigte Vergleichssubstanz an Beständigkeit wesentlich übertraf. Da Glas nach Reid[2]) Oxydationskatalysatoren abgibt, sind die weniger guten Erfahrungen mit dieser Flüssigkeit vielleicht auf die Auflösung von Katalysatoren aus dem Glas des Aufbewahrungsgefäßes zurückzuführen. Unsere Versuche liegen schon einige Jahre zurück, wir haben die Angaben von Reid bei ihnen deshalb nicht berücksichtigen können.

Ob die Beständigkeit der gereinigten Verbindungen darauf schließen läßt, daß die Oxydationskatalysatoren entfernt wurden, oder ob die den Aminen nach der Behandlung anhaftenden Spuren von Schwefelwasserstoff oder Schwefel antioxygen wirken, lassen wir dahingestellt.

[1]) A. Lumière u. A. Seyewetz, Compt. rend. 116, 1202 (1893).
[2]) Vgl. Anm. 2, S. 209.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin

Dibrom-pikrinsäure

Von **Harry Willstaedt** und **Fritz Reuter**

(Eingegangen am 17. Oktober 1932)

Während die Anthocyane im Gegensatz zu den Anthocyanidinen aus wäßriger Lösung beim Ausschütteln nicht in organische Lösungsmittel übergehen, lassen sie sich in Form ihrer Pikrate aus wäßrigen Lösungen ausschütteln. Willstätter und Schudel[1]) haben gezeigt, daß bei den Verbindungen der Anthocyane mit der von ihnen dargestellten Dichlor-pikrinsäure ein noch viel stärkerer Übertritt des Anthocyans in das organische Lösungsmittel erfolgt. Sie konnten unter Benutzung der Pikrinsäure und der Dichlorpikrinsäure eine Methode zur Trennung von Anthocyanidinen, mono- und diglucosidischen Anthocyanen ausarbeiten.[2]) Die Überführung der Anthocyane aus wäßriger Phase in organisches Lösungsmittel erwies sich als sehr vorteilhafte Arbeitsweise bei der Isolierung der Anthocyane der roten Rübe und des Radieschens, des Betanins und des Raphanins.[3]) Neuerdings haben auch G. M. Robinson und R. Robinson[4]) bei Arbeiten über das Betanin die Dichlorpikrinsäure benutzt. Bei präparativen Versuchen zur Isolierung des Farbstoffes des Rotkohls konnte der eine von uns ebenfalls Dichlorpikrinsäure mit Erfolg verwenden.[5])

---

[1]) Ber. **51**, 787 (1918); Diss. Schudel, E. T. H. Zürich 1918.

[2]) Über die Anwendung dieser Methode vgl. auch G. M. Robinson u. R. Robinson, Biochemical Journ. **25**, 1687 (1931).

[3]) Diss. Schudel, E. T. H. Zürich 1918.

[4]) Journ. chem. Soc. London **1932**, S. 1439.

[5]) Noch nicht veröffentlicht. Über frühere Versuche (dort noch ohne Anwendung von Dichlor-pikrinsäure) vgl. Biochem. Ztschr. **242**, 303 (1931).

Es erschien von Interesse, die analoge Dibrom-pikrinsäure ebenfalls darzustellen und auf ihre Eignung auf dem Anthocyangebiete zu prüfen. Das für die Darstellung der Dibrompikrinsäure benötigte 3,5-Dibrom-phenol kann entweder nach Blau[1]) aus 1,3,5-Tribrombenzol und Natriumäthylat oder aus 3,5-Dibromanilin durch Diazotieren und Verkochen gewonnen werden. Die Nitrierung des Phenols erfolgt mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung.

Es wurde auch versucht, Trinitroanisol zu bromieren, um aus dem erwarteten Dibrom-trinitroanisol den Methoxylrest abzuspalten. Die Einwirkung von Brom auf Trinitroanisol in Gegenwart von etwas Eisenfeile bewirkt jedoch nur Demethoxylierung und man erhält Pikrinsäure. Die Gewinnung von Dibrom-pikrinsäure aus 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trinitro-benzol durch Austausch eines Bromatoms gegen Hydroxyl ist ebenfalls nicht möglich, da nach den Angaben der Literatur[2]) bei der Behandlung dieses Körpers mit Alkali zunächst Nitrogruppen gegen Hydroxyl ausgetauscht werden.

Wir untersuchten noch vergleichend das Verhalten der Pikrinsäure, Dichlor- und Dibrom-pikrinsäure. Als Anthocyanmaterial dienten Extrakte aus Rotkohl. Kolorimetrische Bestimmungen zeigten, daß bei dem Dibrompikrat das Verteilungsverhältnis zwischen organischem und wäßrigem Lösungsmittel am günstigsten lag.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft) und der van't Hoff-Stiftung sind wir für die dem einen von uns (H. W.) zur Verfügung gestellten Mittel zu größtem Danke verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

3,5-Dibrom-nitrobenzol

Holleman[3]) hat festgestellt, daß das Sulfat des 2,6-Dibrom-4-nitranilins sich in schwefelsaurer alkoholischer Lösung auch bei der Temperatur des siedenden Wasserbades nur sehr

---

[1]) Monatsh. 7, 621 (1886).

[2]) Jackson, Warren, Amer. chem. Journ. 15, 611 (1893); 16, 29 (1894).

[3]) Rec. trav. chim. 25, 195 (1906).

unvollkommen mit Natriumnitrit umsetzt. Das gleiche gilt auch, wie wir fanden, wenn man auf die Suspension des Sulfats in Alkohol nach Körner[1]) nitrose Gase einwirken läßt.

Holleman empfiehlt zur Abhilfe, bei etwas erhöhtem Druck zu arbeiten. Bei Gegenwart von Benzol konnten wir auch bei gewöhnlichem Druck glatte Desaminierung erhalten.

Man löst 30 g 2,6-Dibrom-4-nitranilin[2]) in 200 ccm 95 prozent. Alkohol und fügt 50 ccm Benzol sowie 13 ccm konz. Schwefelsäure zu. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur versetzt man mit 15 g feingepulvertem Natriumnitrit. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad beginnt bald eine flotte Reaktion. Nach Beendigung der Eigenreaktion kocht man noch einige Stunden auf dem Wasserbad. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man den Alkohol zum größten Teil ab, verdünnt mit Wasser und nimmt das Dibromnitrobenzol in Benzol auf. Nach dem Entfernen des Benzols destilliert man den Rückstand unter vermindertem Druck im Säbelkolben. Das Produkt zeigt die in der Literatur angegebenen Eigenschaften. Ausbeute 17 g (etwa 60% d. Th.).

3,5-Dibromphenol

Die Darstellung erfolgte in Analogie zu der Darstellung des Dichlorphenols durch Willstätter und Schudel.[3]) Die geringe Flüchtigkeit des Dibromphenols mit Wasserdampf ermöglicht es aber nicht, es schnell aus dem Reaktionsgemisch abzutreiben.

16,7 g Dibrom-anilin[4]) werden fein gepulvert und in einem Gemisch von 30 ccm konz. Schwefelsäure und 130 ccm Wasser durch kräftiges Turbinieren suspendiert. Dazu gibt man portionsweise (in dem Maße, wie es verbraucht wird) feingepulvertes Natriumnitrit zu, im ganzen 4,6 g. Die Diazotierung verläuft

---

[1]) Gazz. chim. ital. 4, 367 (1874).

[2]) Nach Claus, Wallbaum, dies. Journ. (2) 56, 61 (1897) dargestellt. Die Verbindung läßt sich gut aus Dioxan umkrystallisieren.

[3]) Vgl. Anm. 1, S. 211.

[4]) Nach Körner, Gazz. chim. ital. 4, 367 (1874) durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Die beim Dichlornitrobenzol günstige Reduktion mit Eisen und Salzsäure ergibt beim Dibromnitrobenzol geringere Ausbeuten.

sehr langsam. Nachdem sie beendet ist, gibt man die Suspension des Diazoniumsalzes zu einem in einem Ölbad auf 150° erhitzten Gemisch von 100 ccm konz. Schwefelsäure, 100 ccm Wasser und 120 g wasserfreiem Natriumsulfat. Man gibt die Diazoniumsuspension ziemlich rasch zu und wartet nur zwischen den einzelnen Portionen, bis die Hauptreaktion vorbei ist. Nach beendeter Zugabe des Diazoniumsalzes entfernt man das Ölbad, verdünnt das Reaktionsgemisch mit heißem Wasser und destilliert sofort mit Wasserdampf. Das übergehende Phenol erstarrt entweder schon im Kühler oder in der Vorlage. Die Ausbeute beträgt 20% d. Th.

Dibrompikrinsäure

2 g 3,5-Dibrom-phenol löst man in 5 ccm Eisessig und versetzt das Gemisch langsam mit einem Gemisch von 2 ccm Eisessig und 5 ccm Salpetersäure (D 1,52). Zuerst fällt ein Niederschlag aus, der aber bei weiterer Zugabe der Salpetersäuremischung wieder in Lösung geht. Man läßt 15 Minuten stehen und erwärmt dann auf dem Wasserbad, bis eine Probe beim Eingießen in Wasser kein öliges Produkt mehr liefert. Die in Anfang dunkelbraune Farbe der Mischung hellt sich im Laufe der Reaktion allmählich auf. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser neutralisiert man mit Natronlauge, läßt über Nacht im Eisschrank stehen und saugt dann das schön krystallisierte Natriumsalz ab. Man suspendiert dann das Natriumsalz in wenig Wasser, setzt die Pikrinsäure mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit und äthert aus. Die ätherische Lösung wäscht man zweimal mit je einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt die Dibrom-pikrinsäure, die sich gut aus Benzin umkrystallisieren läßt. Schmelzpunkt 165°.

4,115 mg Subst.: 2,844 mg CO_2, 0,132 mg H_2O. — 8,192 mg Subst.: 0,7850 ccm N_2 (21°, 752 mm Hg).

$C_6HO_7N_3Br_2$	Ber. C 18,60	H 0,25	N 10,85
	Gef. „ 18,82	„ 0,36	„ 11,01[1])

[1]) Mikro-Analyse Laboratorium M. Engel, Berlin.

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate, XL

Synthese der 2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure

Von **Hanns John** und **Georg Behmel**

(Eingegangen am 25. Oktober 1932)

Die Darstellung der Anilinoessigsäure durch Einwirkung von molekularen Mengen Formaldehyd und Cyaniden der Alkalien oder Erdalkalien auf Anilin in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung wurde zuerst im D.R.P. 135332[1]) der Höchster Farbwerke beschrieben und der Verlauf dieses Prozesses folgendermaßen angenommen:

$$C_6H_5NH_2 + HCHO + RCN + H_2O \longrightarrow C_6H_5NHCH_2COOR + NH_3.$$

Bei dem kurze Zeit nachher von der Basler chem. Fabrik gefundenen Verfahren[2]) zur Gewinnung der eben erwähnten Säure wird Methylendianilin[3]) mit Kaliumcyanid in alkalisch-wäßriger Lösung behandelt, wobei sich die Bildung des angestrebten Produktes im Sinne nachstehender Gleichungen vollziehen soll:

I $C_6H_5NHCH_2NHC_6H_5 + KCN + H_2O \longrightarrow C_6H_5NHCH_2CN + KOH + C_6H_5NH_2$

II $C_6H_5NHCH_2CN + KOH + H_2O \longrightarrow C_6H_5NHCH_2COOK + NH_3$

In diesem Patent wird mitgeteilt, daß nach dem im D.R.P. 135332 enthaltenen Beispiel eine Ausbeute von nur 60% erreicht, während bei Verwendung von Methylendianilin eine solche von mindest 90% erzielt wurde.

---

[1]) Friedländer, Fortschr. d. Teerfarb., VI, 537; Chem. Zentralbl. 1902, II, 1086.

[2]) D.R.P. 145376; Friedländer, Fortschr. d. Teerfarb. VII, 253; Chem. Zentralbl. 1903, II, 1098.

[3]) C. Eberhardt u. Ad. Welter, Ber. 27, 1804 (1894).

Gelegentlich einer Untersuchung der Reaktionsfähigkeit der NH_2-Gruppe des 2-Phenyl-4'-amino-chinolins, über deren Ergebnisse anschließend berichtet werden wird, wurde bei den eben erörterten, in der Benzolreihe von anderen Seiten später mehrfach zum gleichen Zwecke herangezogenen Methoden das Anilin durch das erwähnte Chinolinderivat ersetzt und hierbei beobachtet, daß bei Einhaltung der in diesen Patenten gegebenen Vorschriften im besten Falle 50% der gesuchten Säure entstehen.

Bei Experimenten, die zu der im Titel genannten Verbindung führen sollten, konnte gezeigt werden, daß dann quantitative Umsetzung erfolgt, wenn die Menge des Wassers möglichst beschränkt und Aldehyd und Cyanid im Überschuß angewandt wird.

Versuche, die einerseits die Darstellung von Homologen dieser Säuren, andererseits die Feststellung des Verhaltens anderer heterocyclischer Amine bei dieser Kondensation und die Gewinnung von Derivaten der so erlangten Säuren, insbesondere von solchen, die zufolge ihrer Zusammensetzung als Indole, Indigo oder Abkömmlinge des Pyrazins zu bezeichnen sind, zum Gegenstand haben, sind in Arbeit.

Beschreibung der Versuche

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäure, $C_6H_5.C_9H_4N.NH.CH_2.COOH$

I. 2 g nach H. John[1]) gewonnenes, fein gepulvertes 2-Phenyl-4-amino-chinolin (Schmp. 167°) werden in 20 ccm absol. Alkohol suspendiert, 1 g 40prozent. Formaldehydlösung und 0,45 g 126—128prozent. Natriumcyanid zugefügt und diese Mischung unter Rückflußkühlung 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. — Bereits nach einstündigem Kochen ist das Amin gelöst und das Entstehen von Ammoniak nachzuweisen. — Nach Ablauf der eben genannten Zeit wird der Kolbeninhalt stark abgekühlt, die oben angegebenen Mengen Formaldehyd und Natriumcyanid nochmals zugesetzt, hierauf weitere 6 Stunden erhitzt und dieser Vorgang während des insgesamt 36 Stunden dauernden Erwärmens noch 4mal wieder-

[1]) Ber. 59, 1449 (1926).

holt. Dann wird die braune Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der so erlangte Rückstand in 350 ccm heißem, mit Natronlauge alkalisch gemachtem Wasser gelöst, diese Lösung nach Zugabe von ein wenig Tierkohle filtriert, das Filtrat in der Kälte mit konz. Essigsäure schwach angesäuert, 24 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, nun der aus nadelförmigen Krystallen bestehende Niederschlag neutral gewaschen und erst im Vakuum über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet. Menge: 2,5 g. Diese Substanz sintert bei 180—200°, wird gleich darauf wieder fest und schmilzt bei 252—254° unter Zersetzung. — Zur Reinigung wird das Produkt in 50 ccm n/5-Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat wie eben beschrieben angesäuert und die Fällung in gleicher Weise behandelt. Menge: 2,4 g. Schmp. 256—261°. Umkrystallisation aus 350 ccm Wasser liefert 2,25 g ein wenig gelbgefärbter, meist in fächerförmigen Büscheln angeordneter Nadeln, die bald in kleine, prismatische Stäbchen übergehen und nach Trocknen bei 130° bei 256—261° schmelzen.

0,1182 g Subst.: 10,5 ccm N (25°, 756 mm).

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 10,07 Gef. N 9,80

0,5000 g Subst: 17,5 ccm n/10-KOH. Ber. 17,98 ccm.

Die Säure löst sich in 140 Teilen siedendem Wasser, leicht in heißem Propylalkohol und Eisessig, sehr schwer in Methyl-, Äthyl-, i-Butyl- und Amylalkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Petroläther, Benzin und Schwefelkohlenstoff.

Dieses Chinolinderivat löst sich in heißer 2 n-Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Beim Erkalten kommen aus der salzsauren Lösung farblose, plattenförmige Krystalle, aus der Schwefelsäure kugelige, aus kleinen Nadeln bestehende Drusen, aus der Salpetersäure sehr lange, dünne Nadeln. — Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung eine Fällung sehr langer, dünner Nadeln, Kaliumferrocyanid bewirkt nach einiger Zeit einen Niederschlag langer prismatischer Nadeln. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung dunkelgefärbte, meist büschelförmig angeordnete kleine Nadeln.

Das Li-, Be-, Na-, Al-, K- und Pb-Salz ist in heißem Wasser, das Th-Salz in kaltem Wasser leicht löslich. — Na- und K-Salz bilden farblose, plattenförmige, derbe Krystalle, Be- und Al-Salz meist verzweigt angeordnete Krystalldrusen. — Das Mg-Salz kommt in haarförmigen, schwer löslichen Krystallen. Ca- und Sr-Salz stellen, in heißem Wasser schwer lösliche, oft zu kugeligen Aggregaten vereinigte,

kleine Krystalle dar. V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-, Ru-, Rh-, Ag-, Ba-, Au-Salz sind undeutlich krystallisiert.

Die fast farblose, blauviolett fluorescierende Lösung der in Frage stehenden Verbindung in kalter konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Natriumnitrit orangegelb, durch verdünnte Salpetersäure nach einiger Zeit tiefolivegrün.

II. 2 g 2-Phenyl-4-amino-chinolin werden in 20 ccm absol. Alkohol suspendiert, 4,5 g 126—128 prozent. Natriumcyanid zugefügt, diese Mischung auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt, 10 g 40 prozent. Formaldehydlösung derart zutropfen gelassen, daß dieser Zusatz 10 Stunden dauert und dann der Versuch wie sub I beschrieben aufgearbeitet. Ergebnis: 2,5 g Säure, die nach Umfüllen und Umkrystallisation bei 256—261° schmilzt.

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäuremethylester,

$C_6H_5.C_9H_5N.NH.CH_2.COOCH_3$

0,5 g Säure (Schmp. 256—261°), 7 ccm absol. Methylalkohol und 0,9 ccm konz. Schwefelsäure (D. 1,84) werden 12 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird in 50 ccm Wasser gegossen, mit 1 n-Soda alkalisiert, der hellgraue Niederschlag nach 24 stündigem Stehen im Eisschrank sulfatfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 0,4 g. Schmp. 107°. Umkrystallisation aus 15 ccm Benzin erhöht den Schmelzpunkt auf 108—109°. Nochmalige Umkrystallisation aus 15 ccm 50 prozent. Alkohol liefert weiße, lange, dicke Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,0976 g Subst.: 8,4 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,58 Gef. N 9,52

Der Ester löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Benzol und heißem Benzin.

Darstellung des Äthyl- und i-Propylesters analog.

Äthylester: aus 1 g Säure 0,9 g bei 87—89° schmelzende Substanz. Umkrystallisation aus 15 ccm Benzin liefert derbe, prismatische Platten vom Schmp. 125—127°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 15 ccm 50prozent. Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 128°; leicht löslich in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Benzol, Toluol und heißem Benzin.

0,0632 g Subst.: 5,3 ccm N (25°, 754 mm).
$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,23

Das Chlorhydrat — erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Verbindung in trocknem, alkoholfreiem Äther — bildet lange, dünne Nadeln, die bei 217 bis 218° schmelzen und sich bei Zimmertemperatur zu etwa 0,6% in Wasser mit neutraler Reaktion lösen.

Isopropylester: aus 1 g Säure 0,9 g bei 96° schmelzendes Produkt. Umlösen aus etwa 60 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 107°. Umkrystallisation aus 40 ccm 50prozent. Alkohol liefert prismatische Nadeln vom Schmp. 109°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm Benzin derbe, rhomboedrische Platten, die bei 109,5° schmelzen.

0,1178 g Subst.: 9,2 ccm N (24°, 758 mm).
$C_{20}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,75 Gef. N 8,69

Der Ester zeigt die gleiche Löslichkeit wie die früher beschriebenen.

Benzylester. 1 g Säure, 20 ccm absol. Alkohol, 0,15 g Kaliumhydroxyd und 0,5 g frisch destilliertes Benzylchlorid werden 18 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird in 100 ccm Wasser gegossen, mit 1 n-Soda alkalisiert, der gelbe Niederschlag nach 24stündigem Stehen im Kühlschrank chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Menge: 0,7 g. Schmp. 90—96°. Umkrystallisation aus 20 ccm 60prozent. Alkohol liefert sehr kleine, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 97—102° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 20 ccm Benzin erhöht den Schmelzpunkt auf 106°. Nochmalige Umkrystallisation aus 50prozent. Methylalkohol läßt keine Änderung des Schmelzpunktes beobachten.

0,1315 g Subst.: 8,9 ccm N (25°, 760 mm).
$C_{24}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 7,60 Gef. N 7,51

Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Benzol und heißem Benzin.

2-Phenyl-4-chinolyl-β-aminoessigsäureamid,
$C_6H_5.C_9H_5N.NH.CH_2.CONH_2$

0,5 g Äthylester (Schmp. 128°) und 15 ccm konz. Ammoniak werden in einer Glasstöpselflasche unter öfterem Um-

schütteln 14 Tage stehen gelassen, dann der weiße, aus prismatischen Nadeln bestehende Niederschlag neutral gewaschen, im Vakuum getrocknet und mit Äther ausgekocht. Menge: 0,4 g. Der Schmelzpunkt liegt nach Sintern bei 228° bei 231°. Umkrystallisation aus 25 ccm Tetralin liefert, meist in Rosetten angeordnete Krystalle, die bei 224° sintern und bei 227° schmelzen.

0,1049 g Subst.: 14,2 ccm N (25°, 758 mm).

$C_{17}H_{15}ON_3$ Ber. N 15,16 Gef. N 14,98

Das Säureamid löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, heißem Tetralin, sehr schwer in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol.

2-Phenyl-4-methylamino-chinolin, $C_6H_5.C_9H_5N.NH.CH_3$

1 g bei 130° getrocknete Säure wird so rasch destilliert, daß über 360° eine braune dickflüssige Substanz übergeht, die sofort zu einer sehr spröden Masse erstarrt. Diese wird in 60 ccm heißer 2 n-Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und 12 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Dann wird der aus schwach gelbgefärbten, langen, dünnen Nadeln bestehende Niederschlag abgesaugt, im Vakuum über fester Kalilauge getrocknet und mit Äther gewaschen. Menge: 0,9 g. Schmelzpunkt über 280°. Dieses Produkt wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit lauwarmer 2 n-Natronlauge alkalisch gemacht, der amorph erscheinende Niederschlag nach 24stündigem Stehen im Eis mit Natronlauge verrieben, neutral gewaschen und getrocknet. Menge: 0,6 g. Schmp. 129°. Umkrystallisation aus 50 ccm 50prozent. Alkohol ergibt plattenförmige Krystalle, die bei 133—134° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisationen aus 60 ccm 50prozent. Methylalkohol und 20 ccm Benzin erhöhen den Schmelzpunkt auf 135,5°.

0,0642 g Subst.: 7,1 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{16}H_{14}N_2$ Ber. N 11,96 Gef. N 12,07

Die Verbindung löst sich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, heißem Benzin, fast nicht in Wasser.

Dieses Chinolinderivat löst sich in heißer 2 n-Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und heißer 2 n-Salpetersäure. Beim Er-

kalten scheiden sich in der salzsauren Lösung farblose, haarförmige Krystalle ab, aus der salpetersauren kommen nadelförmige, an den Enden zugespitzte Krystalle, die meist zu sternförmigen Drusen vereinigt sind. — Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung eine aus kleinen, in der Hitze löslichen Nadeln bestehende Fällung, Kaliumchromat einen Niederschlag kleiner, gelber, prismatischer Nadeln, Kaliumferrocyanid kleine, undeutliche Krystalle. Jod–Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung Abscheidung dunkelgefärbter, aus Nadeln bestehender Drusen.

Die fast farblose, blauviolett fluorescierende Lösung der Substanz in kalter, konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Natriumnitrit dunkelgelb, durch verdünnte Salpetersäure blutrot.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Über Isatyd und Isatol

Von Gustav Heller

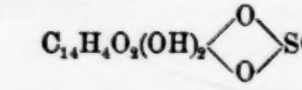
(Eingegangen am 21. Oktober 1932)

G. Heller und Lauth[1]) haben das Verhalten des Isatyds untersucht und kamen zu dem Schlusse, daß es nicht die Pinakonform haben könne, da namentlich die Reaktionen des Isatinthiopinakons ganz andere sind als die des Isatyds.

W. G. Sumpter[2]) hat nun gefunden, daß Dioxindol und 5-Methylisatin sowohl als auch 5-Methyldioxindol und Isatin dasselbe Methylisatyd geben und glaubt, daß dieser Umstand die Chinhydronformel[3]) ausschließt und die Pinakonformel wahrscheinlich sei.

Diese Schlußfolgerung ist aus dem Grunde nicht berechtigt, weil in manchen Fällen ein und dieselbe Substanz sich bildet, wo man isomere Verbindungen erwarten sollte. So entsteht bekanntlich immer nur eine Diazoaminoverbindung, z. B. aus p-Nitranilin und p-Toluidin, gleichgültig, welche der Basen man diazotiert.

Chinizarin und Alizarin geben mit hochprozentigem Oleum nach Gattermann[4]) nicht zwei verschiedene, sondern den gleichen Schwefelsäureester



Bei den dem Isatyd am nächsten stehenden Chinhydronen liegt die Sache ganz ähnlich. Ling und Baker[5]) haben zwar

---

[1]) Ber. **62**, 343 (1929).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 2317; Chem. Zentralbl. **1932**, II, 1782.

[3]) Richtiger die beiden von Heller u. Lauth in Betracht gezogenen chinhydronähnlichen Formeln.

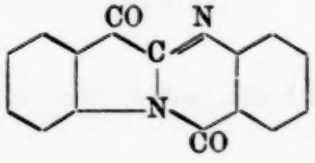
[4]) Dies. Journ. [2] **43**, 250 (1891).

[5]) Soc. **63**, 1316 (1893).

aus Chinon und Chlorhydrochinon einerseits, aus Chlorchinon und Hydrochinon andererseits bei vorsichtigem Arbeiten zwei verschiedene Substanzen erhalten, aber die Neigung zu Umlagerungen zeigt sich hier ebenfalls. Zunächst entsteht im ersten Falle weniger Chinhydron als im zweiten, dann aber findet schon beim Erhitzen mit Petroläther Umlagerung statt, wobei die sonst beständigen Komponenten sich umformen und in beiden Fällen die gleichen Endprodukte Chinhydron und Dichlorchinhydron entstehen.

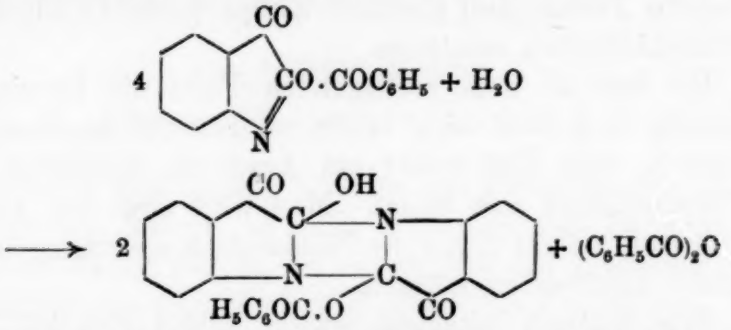
Da nun in dem vorliegenden Falle die Dioxindole unbeständig sind und sich leicht zu Isatinen oxydieren, ist es erklärlich, daß hier sofort ein Ausgleich stattfindet und nur ein Methylisatyd sich bildet. Man wird also den zahlreichen Reaktionen, welche gegen die Pinakonform sprechen, das größere Gewicht zuschreiben müssen.

Wie früher[1]) mitgeteilt wurde, bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isatinsilber in Benzol bei Wasserbadtemperatur ein trimolares Isatin, welches α-Isatol genannt wurde. Es zeigte sich dann[2]), daß eine Reaktion auch schon bei längerem Stehen in der Kälte erfolgt und daß dabei eine isomere Verbindung, β-Isatol, entsteht. Diese ist labil, gibt die Indopheninreaktion, löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol und lagert sich bei mehrstündigem Erhitzen oder auch bei zweimonatigem Lagern der Krystalle in die α-Form um, welche schwer löslich ist und keine Indopheninreaktion gibt. Da ferner β-Isatol schon beim Kochen mit Eisessig unter Abspaltung eines Moleküls Isatin in das einfachste Isatoid (bimolares Isatin) übergeht, ist es offenbar ein Derivat desselben. Daß aber auch die α-Form sich vom Isatoid ableitet, folgt daraus, daß beide Substanzen in Eisessiglösung durch Chromsäure bei Zimmertemperatur wie andere Isatoide zum Friedländerschen Anhydroisatinanthranilid oxydiert werden.

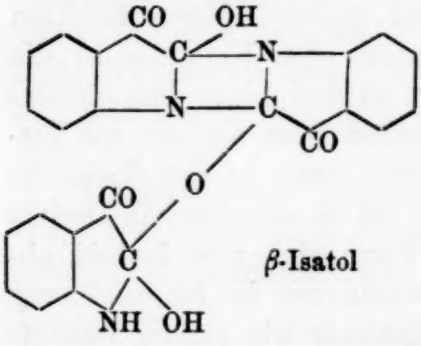


[1]) Ber. **49**, 2759, 2771 (1916); **53**, 1545 (1920); **54**, 2217 (1921).
[2]) Dies. Journ. (2) **110**, 283 (1925); **123**, 257 (1929).

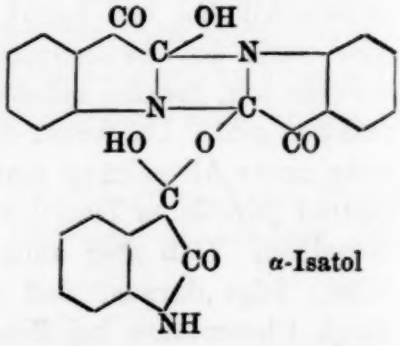
Demnach hat man sich die Entstehung der Substanzen folgendermaßen zu denken. Isatinsilber setzt sich bekanntlich mit Jodmethyl zum Isatin-O-Methyläther um; analog entsteht aus Isatinsilber und Benzoylchlorid primär O-Benzoylisatin; dieses ist aber nicht beständig und geht alsbald in O-Benzoylisatoid und Benzoesäureanhydrid über. (Isatin-O-äther erleidet dieselbe Reaktion sehr leicht im Sonnenlicht.)



Dann wirkt ein weiteres Molekül Isatinsilber ein und es entsteht β-Isatol. Wie in anderen Fällen (vgl. die Umlagerung des Indoxanthinsäureesters in Dioxindol-3-carbonsäurester nach Kalb[1]) wandert dann der Substituent vom Kohlenstoff 3 an 2, und es bildet sich α-Isatol, welches die Indopheninreaktion nicht mehr zeigen kann.



β-Isatol



α-Isatol

Mit dieser Formulierung stehen alle Reaktionen der beiden Substanzen in bestem Einklang.[2])

---

[1]) Ber. 44, 1455 (1911).

[2]) G. Heller, Über Isatin, Isatyd, Dioxindol und Indophenin. Stuttgart, Enke 1931, S. 136.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Umsetzung von primären und sekundären Amino-alkoholen und Amino-phenolen mit Aryl-sulfonsäure-chloriden

Von **K. H. Slotta** und **R. Behnisch**

(Eingegangen am 30. Oktober 1932)

Während p-Toluol-sulfonsäure-chlorid mit tertiären Alkylaminen des Äthanols, $R_2N.CH_2.CH_2.OH$, unter Bildung von Piperazinderivaten reagiert[1]), entsteht mit dem entsprechenden primären Amino-alkohol, $H_2N.CH_2.CH_2.OH$, unter keinen Versuchsbedingungen das Di-p-toluolsulfonat des Piperazins. Es bilden sich, je nachdem wie man die Reaktion leitet, drei verschiedene Substanzen, deren Entstehung im folgenden beschrieben sei.

Das zu diesen Versuchen benötigte Amino-äthanol wurde durch Einleiten von Äthylenoxyd mittels einer Glasfritte in überschüssiges, eiskaltes, konz. Ammoniak unter mechanischem Rühren hergestellt. Auf diese Weise konnte die Bildung von Di- und Triäthanolamin so weit herabgesetzt werden, daß 80% des Reaktionsproduktes aus Monoäthanolamin bestand (experim. Teil, 1). Nach der Literatur[2]) ist das Verhältnis erheblich ungünstiger, und über die Gewinnung des Amino-äthanols in der Technik, die der hier beschriebenen vermutlich ganz entsprechend durchgeführt werden dürfte, sind aus den Patentschriften[3]) keine Einzelheiten zu entnehmen. Daß es dabei auf die Einhaltung von bestimmten Konzentrations- und Tem-

[1]) K. H. Slotta u. R. Behnisch, Ann. Chem. **497**, 170 (1932).

[2]) L. Knorr, Ber. **30**, 910 (1897). D.R.P. 97102 (1897); Chem. Zentralbl. **1898**, II, 523.

[3]) E.P. 306563 (1929); Chem. Zentralbl. **1929**, I, 2691. F.P. 650574 (1929); Chem. Zentralbl. **1929**, I, 2691.

peraturbedingungen entscheidend ankommt, zeigt sich darin, daß unter etwas veränderten Versuchsbedingungen Mono-, Di- und Tri-(oxy-äthyl)-äther des Tri-äthanolamins[4]) als Hauptprodukte entstehen können.

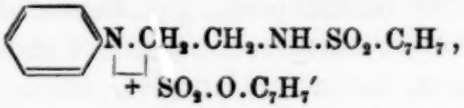
Erhitzt man ein molares Gemisch von Amino-äthanol und p-Toluol-sulfonsäurechlorid ohne Verdünnungsmittel mehrere Stunden im Ölbade auf 130°, dann erhält man beim Versetzen mit Wasser p-Toluol-sulfonsäure-β-chloräthylamid, $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.CH_2.CH_2.Cl$. Das primär gebildete p-Toluol-sulfonsäure-β-oxy-äthylamid wird also durch die freiwerdende Salzsäure in ähnlicher Weise chloriert, wie das häufig bei Glykolen der Fall ist. Wenn man nämlich Glykole mit 1 Mol Acetylchlorid mono-acetylieren will, dann tritt auch oft gleichzeitig eine Chlorierung der zweiten Hydroxylgruppe ein (experim. Teil, 2).

Erhitzt man aber 2 Mol. Amino-äthanol mit 1 Mol. p-Toluol-sulfonsäurechlorid ohne Verdünnungsmittel auf 100°, dann erhält man p-Toluol-sulfonsäure-β-oxyäthylamid, $C_7H_7.SO_2NH.CH_2.CH_2.OH$, als farbloses Öl neben dem in Wasser leicht löslichen Hydrochlorid des Amino-äthanols (experim. Teil, 3a). In entsprechender Weise entsteht auch aus 2 Mol Amino-äthanol mit 1 Mol Benzol-sulfonsäurechlorid das Benzol-sulfonsäure-β-oxy-äthylamid, $C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.CH_2.OH$ (experim. Teil, 4). Die letztere Substanz ist schon früher einmal[5]) unter Benutzung von wäßriger Lauge als salzsäurebindendem Mittel erhalten worden. Sie war damals allerdings durch Alkali stark verunreinigt, woraus sich die fehlerhaften Angaben der Literatur über ihre Eigenschaften erklären. Die unter Verwendung von wäßriger Lauge dargestellten Präparate müssen erst mehrere Stunden mit starker Salzsäure ausgekocht und in Chloroform aufgenommen werden, ehe sie destilliert werden können. Statt Natronlauge kann man auch Pyridin als salzsäure-abspaltendes Mittel verwenden (experim. Teil, 3b). Dimethyl-anilin ist ungeeignet, da es sofort die Bildung violetter Farbstoffe verursacht. Die Sulfonsäure-oxyamide haben saure Eigenschaften; sie lösen sich in starken Laugen und

[4]) E.P. 369000 (1932); Chem. Zentralbl. **1932**, I, 1827.
[5]) L. Knorr u. P. Rössler, Ber. **36**, 1278 (1903).

geben in alkoholischer Lösung gut krystallisierende, zur Analyse sehr geeignete Alkalisalze.

Die Einführung eines zweiten Aryl-sulfonsäure-Restes in die freie Hydroxylgruppe des Aryl-sulfonsäure-oxy-äthylamids, $C_7H_7.SO_2.NH.CH_2.CH_2.OH$, gelang nur in überschüssigem Pyridin, aber der entstehende Ester, $C_7H_7.SO_2.NH.CH_2.CH_2.SO_2.O.C_7H_7$, alkyliert, wie nach den Erfahrungen mit den Sulfonsäureestern tertiärer Oxyalkylamine[1]) zu erwarten war, sofort das überschüssige Pyridin unter Bildung von β-(p-Toluolsulfamido-äthyl)-pyridinium-p-toluolsulfonat,



das beim Erkalten aus dem Pyridin auskrystallisiert (experim. Teil, 5a). Man kann die gleiche Verbindung und auch das auf dem entsprechenden Wege erhältliche Benzol-sulfamido-äthyl-pyridinium-benzolsulfonat (experim. Teil, 6a) auch direkt aus Amino-äthanol und Toluol- bzw. Benzol-sulfochlorid und überschüssigem Pyridin erhalten, wenn man diese Ausgangsstoffe im richtigen Mengenverhältnis im Ölbade erhitzt (experim. Teil, 5b u. 6b). Diese Pyridiniumsalze tragen einen Sulfonsäurerest in Sulfamid-, den zweiten in heteropolarer Bindung als Säure-anion. Die aus ihnen hergestellten Pikrate sind mithin schwefelhaltig und enthalten nur einen Pikratrest, da das Amid-Stickstoffatom sauer reagiert und zur Salzbildung nicht befähigt ist.

Es interessierte nun festzustellen, ob bei der Einwirkung von Aryl-sulfonsäurechloriden auf aliphatische Oxyamine mit sekundärem Stickstoffatom vom Typus des β-Mono-methylamino-äthanols, $CH_3.NH.CH_2.CH_2.OH$, Ringschluß zu Piperazinderivaten, Bildung eines Aryl-sulfonsäure-esters oder eines Sulfamidderivates stattfindet. Versuche zeigten, daß nur die letztere Reaktion eintritt. Das hierzu benötigte Monomethylaminoäthanol wurde durch Einleiten von Äthylenoxyd in wäßrige Methylaminlösung gemäß älteren Literaturvorschriften[6]) dargestellt, die auf Grund unserer Versuche am Amino-äthanol entsprechend modifiziert wurden (experim. Teil, 7).

[6]) L. Knorr u. H. Matthes, Ber. 31, 1069 (1898).

Erhitzt man 2 Mol des Oxyamins mit 1 Mol p-Toluolsulfochlorid oder auch molare Mengen in Anwesenheit eines salzsäure-bindenden Mittels, z. B. Pyridin oder Natronlauge, dann erhält man ein helles Öl von der Bruttoformel $C_{10}H_{15}O_3NS$, die sowohl dem p-Toluolsulfonsäure-methylamino-äthylester als auch dem p-Toluolsulfonsäure-β-oxyäthyl-methylamid zukommt. Die Unlöslichkeit in Säuren sprach für die Amidstruktur, gegen die aber Bedenken bestanden, da der Stoff sich nicht mit Diazomethan umsetzen läßt, wie man auf Grund der Anwesenheit einer alkoholischen Hydroxylgruppe erwarten könnte. Es wurde daher seine leicht darstellbare, gut krystallisierende Acetylverbindung mit einer entsprechenden, auf anderem Wege dargestellten Substanz, deren Amidstruktur von vornherein festlag, verglichen. p-Toluolsulfonsäure-methylamid[7]), $C_7H_7.SO_2.NH.CH_3$, wurde bei 170° mit Äthylen-chlorhydrin umgesetzt. Das entstehende p-Toluolsulfonsäure-β-oxyäthyl-methylamid, $C_7H_7.SO_2.N(CH_3).(CH_2.CH_2.OH)$ wurde mit Essigsäure-anhydrid in die Acetylverbindung übergeführt, die mit der früher aus Methylamino-äthanol dargestellten den gleichen Schmelz- und Mischschmelzpunkt zeigte (experim. Teil, 8 u. 9). Damit ist erwiesen, daß die Reaktion bei Oxyaminen mit sekundärem Stickstoff einen ganz entsprechenden Verlauf nimmt wie bei solchen mit primärem Stickstoff.

Anhangsweise soll noch über das Verhalten von p-Toluolsulfonsäure-chlorid gegenüber aromatischen Oxyaminen folgendes bemerkt werden: Die p-Toluolsulfonsäure-ester von primären Aminophenolen sind beständige Substanzen, so z. B. der aus dem p-Nitrophenol-p-toluolsulfonsäure-ester, $C_7H_7.SO_2.O.C_6H_4.NO_2$, durch Reduktion erhältliche p-Aminoester[8]), $C_7H_7.SO_2.O.C_6H_4.NH_2$. Allerdings entsteht bei direkter Einwirkung von p-Toluolsulfonsäure-chlorid auf p-Aminophenol das p-Toluolsulfonsäure-p-oxy-anilid[9]), $C_7H_7.SO_2.NH.C_6H_4OH$. Es können auch zwei Sulfonreste unter Bildung von p-Toluolsulfonsäure-

---

[7]) I. Remsen u. C. S. Palmer, Journ. Amer. chem. Soc. 8, 223 (1886); Chem. Zentralbl. 1887, 66.

[8]) O. Forster u. H. E. Fierz, Journ. chem. Soc. London 91, 1354 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, II, 1246.

[9]) J. Troeger u. P. W. Uhlmann, dies. Journ. [2] 51, 438 (1895).

(p-toluolsulfamido)-phenylester[10]), $C_7H_7.SO_2.O.C_6H_4.NH.SO_2.C_7H_7$, eingeführt werden.

Auch aus sekundären Amino-phenolen, wie p-Monomethylamino-phenol, erhält man normale Sulfonsäure-ester, also z. B. den 4-Methylamino-phenylester der p-Toluolsulfonsäure[11]), $C_7H_7.SO_2.O.C_6H_4.NH.CH_3$, der keine weiteren Kondensationsreaktionen gibt.

Ebenso ist es bei tertiären Aminophenolen vom Typus des p-Dimethylamino-phenols, $HO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Wie sich dieses Amin gegen Sulfonsäurechloride verhält, war bisher unbekannt, vor allem wohl, weil es nicht durch Diazotieren und Verkochen von p-Dimethylamino-anilin zu erhalten ist[12]), und man es nach den bisherigen Darstellungsmethoden nur umständlich und in geringer Ausbeute gewinnen kann.[13]) Aus p-Anisidin, $CH_3O.C_6H_4.NH_2$, wurde daher mit Dimethylsulfat das p-Methoxy-N-dimethylanilin[14]), $CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2$, hergestellt und daraus mit 50prozent. Bromwasserstoffsäure das Methyl vom Sauerstoff abgespalten, wobei in fast 80prozent. Ausbeute N-Dimethyl-p-aminophenol, $HO.C_6H_4.N(CH_3)_2$, als gut umlösbare Base erhalten wurde (experim. Teil, 10). In Pyridin mit p-Toluolsulfochlorid wurde daraus in guter Ausbeute p-Toluolsulfonsäure-[p-dimethylamino-phenyl]-ester, $C_7H_7.SO_2.O.C_6H_4.N(CH_3)_2$, als leicht unlösbare Base gewonnen, die ein wohl krystallisierendes Pikrat und Chloraurat liefert, und die sich nicht an Pyridin anlagert (experim. Teil, 11).

Beschreibung der Versuche

1. β-Amino-äthanol, $NH_2.CH_2.CH_2.OH$[2])

In einem großen, mit Eis–Kochsalz-Mischung gekühlten Filterstutzen wurden 8 Liter konz. Ammoniak kräftig mechanisch gerührt, während langsam durch einen Jenaer Gasrührer 200 g Äthylenoxyd hineingeleitet wurden. Die Lösung blieb 2 Tage stehen und wurde dann zunächst in großen Schalen über freier

[10]) F. Reverdin u. A. Dresel, Ber. 37, 4452 (1904).
[11]) F. Reverdin, Ber. 42, 1523 (1909).
[12]) E. Bamberger u. P. Leyden, Ber. 34, 21 (1901) Fußnote.
[13]) H. v. Pechmann, Ber. 32, 3682 (1899) Fußnote.
[14]) H. Wieland, Ber. 43, 720 (1910).

Flamme eingedampft; schließlich wurde aus dem Kolben mit einem Golodetz-Fraktionieraufsatz destilliert. Da die Korken sehr angegriffen wurden, wurden sie mit einer Schicht Gips bestrichen. Zwischen 120—170° geht eine 60—70 prozent. Lösung von Amino-äthanol über, aus der man durch nochmalige fraktionierte Destillation das Wasser vollständig vom Amino-äthanol entfernen kann. Bei 170° geht reines Amino-äthanol über. Aus dem Nachlauf kann man durch Destillation bei Unterdruck das Dioxyäthyl-amin vom Trioxyäthyl-amin trennen. Ausbeute 150 g reines, wasserfreies Amino-äthanol, 36 g Dioxyäthyl-amin + Trioxyäthyl-amin.

2. p-Toluolsulfonsäure-β-chloräthylamid,

$CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.CH_2.CH_2.Cl$

10 g (= 0,05 Mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid wurden portionsweise unter guter Kühlung in 3 g (= 0,05 Mol) β-Amino-äthanol gegeben und das Reaktionsgemisch 5 Stunden im Ölbade auf 130° erhitzt. Nach völligem Erkalten wurde die 10—15fache Menge Wasser zugesetzt, worauf das anfangs ölige Produkt krystallin erstarrte. Es wurde abgesogen, auf Ton getrocknet und mit 250 ccm hochsiedendem Ligroin ausgekocht. Der schmierige, in Ligroin unlösliche Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und aus der mit Natriumsulfat getrockneten und eingeengten Lösung durch reichlichen Ligroinzusatz die Substanz in Form von rein weißen Blättchen ausgefällt, die nochmals aus Ligroin vom Sdp. 120° umgelöst wurden. Ausbeute 4 g analysenreine Substanz. Schmp. 101°.

0,1347 g Subst.: 7,42 ccm N (21°, 753 mm, 23 prozent. Lauge). — 0,2410 g Subst.: 0,2449 g $BaSO_4$, 0,1500 g AgCl (Carius).

$C_9H_{12}O_2NSCl$	Ber. N 6,00	S 13,71	Cl 15,20
	Gef. „ 6,18	„ 13,96	„ 15,40

3. p-Toluolsulfonsäure-β-oxyäthylamid,

$CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.CH_2.CH_2.OH$

a) Ein Gemisch von 10 g (= 0,05 Mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid und 8 g (= 0,1 Mol + 30%) Amino-äthanol wurden 3 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt und nach erfolgter Abkühlung mit 50 ccm Wasser versetzt, wobei sich ein dunkelbraunes, dickflüssiges Öl abschied. Nach Zugabe von 10 ccm

konz. Salzsäure wurde es mit 10 ccm Chlorofom ausgezogen, das Chloroform getrocknet, verdampft, und der Rückstand zunächst bei Unterdruck, dann im Vakuum destilliert. Siedepunkt$_{10}$ 250°, Sdp.$_{0,06}$ 200—210°. Die völlig reine Substanz erstarrt in der Vorlage zu einer wachsartigen, schwach süßlich riechenden Masse vom Schmp. 56°. Sie ist sehr leicht in Alkohol, Methanol, Aceton und Natronlauge, wenig in Benzol, Äther und Ligroin, kaum in Salzsäure löslich.

0,0324 g Subst.: 0,0598 g CO_2, 0,0177 g H_2O.

$C_9H_{13}O_3NS$	Ber.	C 50,23	H 6,04
	Gef.	„ 50,33	„ 6,11

Kaliumsalz. 0,5 g Amid wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von 0,2 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm Alkohol versetzt. Beim Abkühlen krystallisierte das Kaliumsalz in schönen farblosen Blättchen aus, die aus Alkohol umgelöst wurden.

0,1980 g Subst.: 0,0675 g K_2SO_4.

$C_9H_{12}O_3NSK$	Ber. K 15,41	Gef. K 15,30

Natriumsalz. In gleicher Weise wie das Kaliumsalz dargestellt, farblose Blättchen.

0,2029 g Subst.: 0,0607 g Na_2SO_4.

$C_9H_{12}O_3NSNa$	Ber. Na 9,69	Gef. Na 9,69

b) Zu einer Lösung von 3 g (= 0,05 Mol) Amino-äthanol in 10 ccm Pyridin wurde eine solche von 10 g p-Toluolsulfonsäurechlorid (= 0,05 Mol) in 15 ccm Pyridin gefügt. Unter starker Erwärmung setzte Reaktion ein, die durch 3 stündiges Stehen auf dem siedenden Wasserbad vollendet wurde. Es wurde wie bei a) aufgearbeitet und das gleiche Produkt erhalten. Sdp.$_{10}$ 250°.

4. Benzolsulfonsäure-β-oxy-äthylamid,

$C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.CH_2.OH$

Ein unter Kühlung zusammengegebenes Gemisch von 8 g Benzolsulfonsäurechlorid und 7 g Amino-äthanol wurde 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Es wurde nach entsprechender Aufarbeitung wie unter 3a) ein farbloses Öl vom Sdp.$_{10}$ 247—248° (unzersetzt), nicht 285° (wie Anm. 5) er-

halten. Es krystallisiert auch bei längerem Stehen in der Kälte nicht. Sehr leicht in Alkohol, Methanol, Chloroform und Natronlauge, wenig in Benzol und Äther, kaum in Ligroin löslich.

0,0393 g Subst.: 0,0685 g CO_2, 0,0180 g H_2O.

$C_8H_{11}O_3NS$	Ber. C 47,76	H 5,42
	Gef. „ 47,54	„ 5,12

Natriumsalz. 0,5 g Amid wurden in 5 ccm Äthanol gelöst und mit einer heißen Lösung von 0,8 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Äthanol versetzt. Aus Alkohol Prismen.

0,1981 g Subst.: 0,0632 g Na_2SO_4.

$C_8H_{10}O_3NSNa$	Ber. Na 10,34	Gef. Na 10,33

5. β-(p-Toluolsulfamido)-äthyl-pyridinium-p-toluol-sulfonat,

$$N.CH_2.CH_2.NH.SO_2.C_6H_4.CH_3$$
$$+ \quad SO_3.C_7H_7'$$

a) Zu einer Lösung von 4 g p-Toluolsulfonsäurechlorid in 15 ccm Pyridin wurde eine solche von 4,3 g p-Toluolsulfonsäure-β-oxyäthylamid in 15 ccm Pyridin gegeben, wobei starke Selbsterwärmung auftrat. Die Lösung wurde 2 Stunden im Sieden gehalten und langsam abgekühlt. Nach mehrstündigem Stehen schied sich ein grauer Krystallschleim ab, der nach 12 Stunden zu derben Nadeln erstarrt war. Das überstehende Pyridin wurde abgegossen und die graue Masse aus der 4 fachen Menge Alkohol umgelöst. Zur Entfernung der letzten Spuren Pyridinhydrochlorid wurde abwechselnd aus Wasser und Alkohol umgelöst, zum Schluß mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Lange prismatische Nadeln, Schmp. 193—194° (nach Sintern bei 188°). Leicht in Wasser, Äthanol, Methanol und Pyridin, kaum in Benzol, Äther und Ligroin löslich.

4,959 mg Subst.: 10,280 mg CO_2, 2,480 mg H_2O. — 0,0997 g Subst.: 5,7 ccm N (22°, 751 mm, 23 prozent. Lauge). — 10,827 mg Subst.: 11,300 mg $BaSO_4$.

$C_{21}H_{24}O_5N_2S_2$	Ber. C 56,25	H 5,36	N 6,25	S 14,31
	Gef. „ 56,13	„ 5,38	„ 6,38	„ 14,33

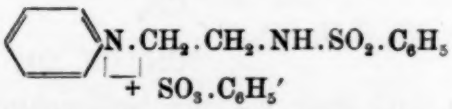
Pikrat: Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung. Aus 50 proz. Alkohol umgelöst, gelbe Nadeln vom Schmp. 165°.

2,997 mg Subst.: 0,3675 ccm N (20°, 746 mm, korr.).

$C_{20}H_{19}O_6N_3S$ Ber. N 13,86 Gef. N 14,0

b) Eine Lösung von 3 g Amino-äthanol in 5 ccm Pyridin wurde langsam in eine solche von 20 g p-Toluolsulfonsäurechlorid in 25 ccm Pyridin getropft, wobei die Lösung durch Selbsterwärmung zum Sieden kam. Etwa 15 ccm Pyridin wurden abgedampft und der ölige Rückstand 5 Stunden im Ölbade auf 130° erhitzt. Beim Abkühlen blieb eine dunkelbraune Schmiere zurück, die auf Zusatz von 10 ccm wasserfreiem Alkohol beim kräftigen Anreiben zu einem grauen Krystallbrei erstarrte. Zweimal aus Alkohol umgelöst: farblose Nadeln, Schmp. 193°. Sie enthalten noch Spuren von Chlor, die erst durch mehrmaliges Umlösen aus siedendem Wasser entfernt werden. Der Schmelzpunkt steigt dabei nicht mehr. Mischschmelzpunkt mit dem Produkt aus Versuch a) 193°.

6. β-Benzolsulfamido-äthyl-pyridinium-benzolsulfonat,



a) 1,7 g Benzolsulfonsäure-β-oxyäthylamid wurden in 2,5 ccm Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 1,8 g Benzolsulfonsäurechlorid in 2,5 ccm Pyridin versetzt. Die Lösung, die sich sehr stark erwärmt, wurde 4 Stunden im Ölbad auf 130° erhitzt. Beim Abkühlen krystallisierten zunächst Nadeln aus, und bald war das gesamte Reaktionsprodukt strahlig erstarrt. Es wurde 3 mal aus wasserfreiem Alkohol umgelöst. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 180°. Leicht in Wasser, Äthanol, Methanol und Pyridin, kaum in Ligroin, Äther und Benzol löslich.

3,387 mg Subst.: 0,1911 ccm N (20°, 750,6 mm, korr.).

$C_{19}H_{20}O_5N_2S_2$ Ber. N 6,67 Gef. N 6,5

Pikrat: Aus Alkohol gelbe Nadeln, Schmp. 110°.

3,020 mg Subst.: 0,3793 ccm N (23°, 750,2 mm, korr.).

$C_{19}H_{17}O_9N_5S$ Ber. N 14,26 Gef. N 14,30

b) Durch Umsetzung von Benzolsulfonsäurechlorid mit Amino-äthanol im Verhältnis 2:1 in Pyridin nach der Vor-

schrift 5 b) wurde das gleiche β-Benzolsulfamido-äthyl-pyridiniumbenzolsulfonat in Form von farblosen Nadeln vom Schmp. 180° erhalten.

7. Monomethylamino-äthanol, $CH_3.NH.CH_2.CH_2.OH$

44 g (= 62 ccm) Äthylenoxyd wurden durch einen Gasrührer langsam in 480 ccm einer stark gekühlten 25 prozent. Methylaminlösung unter energischem mechanischem Rühren eingeleitet. Das Reaktionsgemisch blieb 24 Stunden im Eisschrank stehen. Schließlich wurde das nicht umgesetzte Methylamin abdestilliert und der Rückstand vermittelst eines Golodetzaufsatzes fraktioniert destilliert. Das Methylaminoäthanol geht zwischen 150 und 165° über und wird durch nochmalige Destillation gereinigt, wobei es konstant beim Siedepunkt 159° übergeht. Der Nachlauf besteht aus Methylaminodiäthanol. Ausbeute: 18 g Methylamino-äthanol (Reinprodukt).

8. p-Toluolsulfonsäure-N-methyl-N-(β-oxyäthyl)-amid,

$$CH_3.C_6H_4.SO_2.N\begin{matrix}CH_3\\ CH_2.CH_2.OH\end{matrix}$$

a) 4 g (= 0,02 Mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid wurden portionsweise in 3 g (= 0,04 Mol + 10%) Methylamino-äthanol geschüttet, wobei starke Erwärmung auftrat. Das Gemisch wurde noch 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und dann in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei sich ein braunes Öl abschied, das in Chloroform aufgenommen wurde. Die Auszüge wurden mit Natriumsulfat getrocknet, und der Rückstand erst bei Unterdruck, dann im Vakuum destilliert. Ausbeute: 3,6 g = 75% d. Th.

Sdp.$_{20\,mm}$ 250°, Sdp.$_{3,5\,mm}$ 180—185°.

Die völlig reine Substanz ist ein farbloses Öl, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser, Säuren und Laugen schwer löslich ist.

0,0278 g Subst.: 0,0534 g CO_2, 0,0161 g H_2O.

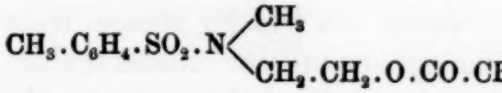
$C_{10}H_{15}O_3NS$	Ber. C 52,40	H 6,55
	Gef. „ 52,39	„ 6,48

b) Zu einer Lösung von 3,8 g Monomethylamino-äthanol in 25 ccm 2 n-Natronlauge wurden 9,5 g gepulvertes p-Toluol-

sulfonsäure-chlorid gefügt. Das Gemisch wurde 3 Stunden unter häufigem Umschwenken auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und schließlich nach Zugabe von weiteren 10 ccm Natronlauge 20 Minuten aufgekocht. Das abgeschiedene Öl wurde nach dem Erkalten der Lösung wie unter 8a) aufgearbeitet. Ausbeute: 9 g = 80% d. Th.

c) Im Einschmelzrohr wurde ein Gemisch von 5 g Kaliumhydroxyd, 9 g p-Toluolsulfonsäure-methylamid, 6 g Äthylenchlorhydrin und 15 ccm Alkohol 8 Stunden auf 170° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit 250 ccm Wasser und 50 ccm 2n-Natronlauge aufgenommen und das abgeschiedene Öl wie unter 8a) aufgearbeitet. Es wurden 10 g = 90% d. Th. eines farblosen Öles vom $Sdp._{20\,mm}$ 250° erhalten.

9. p-Toluolsulfonsäure-N-methyl-N-(β-acetoxy-äthyl)-amid,



Eine Lösung von 5 g des nach 8a und 8b dargestellten Amids in 200 ccm Essigsäureanhydrid wurde 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde bei Unterdruck eingedampft, der Rückstand mit 50 ccm Wasser 15 Minuten aufgekocht und in Chloroform aufgenommen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb ein erstarrendes Öl, das im Vakuum destilliert und aus tiefsiedendem Ligroin umgelöst wurde. Es wurden 4 g seidige Nadeln vom $Sdp._{0,3\,mm}$ 150° und vom Schmp. 58° erhalten, die sehr leicht in Äthanol, Methanol, Benzol und Chloroform, wenig in Ligroin, kaum in Wasser löslich waren. Die Acetylverbindung des nach 8c) dargestellten Amids schmolz allein und mit dem eben beschriebenen Produkt gemischt bei 58°.

3,352 mg Subst.: 0,150 ccm N (20°, 746 mm korr.).

$C_{12}H_{17}O_4NS$ Ber. N 5,16 Gef. N 5,12

10. p-Dimethylamino-phenol, $HO.C_6H_4.N(CH_3)_2$

25 g Dimethyl-anisidin[14]) wurden in 150 g Eisessig gelöst und mit 250 ccm Bromwasserstoffsäure (D = 1,49) in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler 4 Stunden ge-

kocht. Das klare Reaktionsgemisch wurde bei Unterdruck bis fast zur Trockne eingedampft, der hellbraune Rückstand in 300 ccm Wasser gelöst und durch Aufkochen mit Tierkohle entfärbt. Nach Überschichtung mit 100 ccm Äther wurde mit 20 g Krystallsoda alkalisch gemacht, der Äther abgehoben und die wäßrige Flüssigkeit erschöpfend ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde portionsweise aus 1 Liter über 100°-siedendem Ligroin umgelöst. Ausbeute 17,5 g (= 77 % d. Th.). Farblose Nadeln vom Schmp. 76°. Sehr leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, wenig in niedrigsiedendem Ligroin löslich.

11. p-Toluolsulfonsäure-p-dimethylamino-phenylester,

$$CH_3.C_6H_4.SO_2.O.C_6H_4.N(CH_3)_2$$

4 g p-Toluolsulfonsäurechlorid wurden in 5 ccm Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 3 g p-Oxydimethylanilin in 10 ccm Pyridin versetzt. Als nach 5—10 Minuten Reaktion eingetreten war, wurde die 8fache Menge Wasser zugesetzt, wobei ein gelblicher, krystalliner Niederschlag ausfiel. Er wurde abgesogen und aus Alkohol umgelöst. Farblose Nadeln vom Schmp. 130°. Leicht in Alkohol und Aceton, wenig in Ligroin, kaum in Wasser löslich.

3,242 mg Subst.: 0,1460 ccm N (20°, 740,6 mm, korr.).

$C_{15}H_{17}O_3NS$ Ber. N 4,8 Gef. N 5,1

Das Hydrochlorid schmilzt bei 188°.

Pikrat: Gelbe Nadeln vom Schmp. 146°.

3,342 mg Subst.: 0,3116 ccm N (20°, 750,6 mm, korr.).

$C_{21}H_{20}O_{10}N_4S$ Ber. N 10,75 Gef. N 10,73

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sagen wir für die Unterstützung unserer Arbeiten unseren aufrichtigen Dank.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie
der Universität Cluj

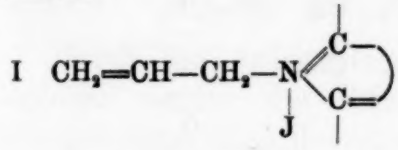
Synthesen in der Homoneurinreihe, II.[1])

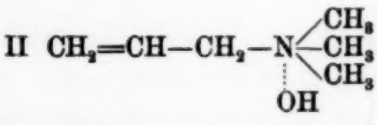
Homoneurine der Chinaalkaloide

Von **Eugen Macovski** und **Alexandru Silberg**

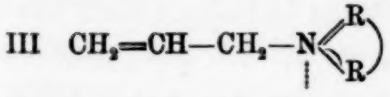
(Eingegangen am 1. November 1932)

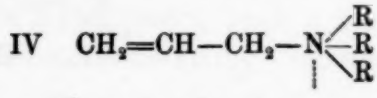
Durch die Anlagerung von Allyljodid an Pyridin, Chinolin, Isochinolin usw. kann man eine Reihe von Verbindungen darstellen[1]) [die allgemeine Formel (I)], welche mit dem Homoneurin [Allyl-trimethyl-ammonium-hydroxyd (II)] verwandt sind und deshalb als heterocyclische Homoneurine betrachtet werden können.





Der Valenzfeldbau der Stickstoffatome dieser Verbindungen (III) ist aber von jenem des Homoneurinstickstoffatoms (IV) etwas verschieden; dieses hat einen Einfluß auf das physiologische Verhalten der heterocyclischen Homoneurine.[2])





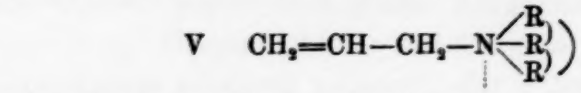
Wenn wir die Struktur der Chinaalkaloide in Betracht nehmen, so können wir leicht erkennen, daß die Anlagerung von Allylhalogeniden zu zwei verschieden gebauten „Homoneurinkonstellationen" führen kann: die eine entsteht am Chinolinkern, vom schon bekannten Typus (I oder III), die andere

---

[1]) I. Mitteilung: E. Macovski u. E. Ramontianu, dies. Journ. [2] **135**, 137 (1932).

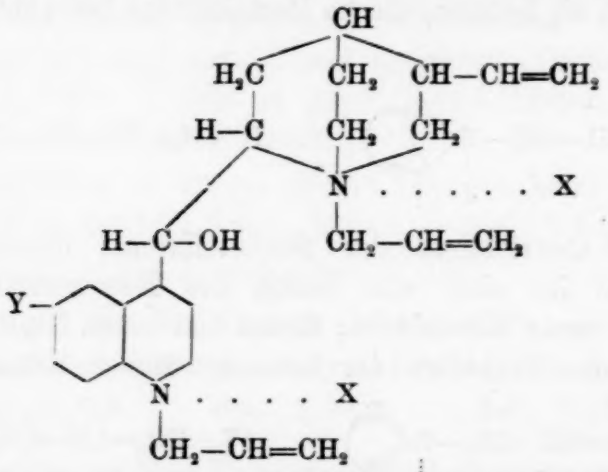
[2]) Die Ergebnisse der physiologischen Forschung werden bald von Herrn Prof. I. Nitzescu veröffentlicht.

am Chinuclidinkern vom Typus V; die letzte Gruppierung steht der wahren Homoneurinstruktur (IV) recht nahe.

V 

Es ist zu erwarten, daß durch den Allylhalogenidüberschuß die gleichzeitige Bildung beider Homoneurinstrukturen (I und V) bewirkt wird, und daß der gegenseitige Einfluß der einzelnen physiologisch-wirksamen Bestandteile (die beiden verschiedenen Homoneurinkonstellationen und die intime Struktur des betreffenden Alkaloids) das physiologische Verhalten dieser Di-homoneurin-derivate bestimmen kann.

Tatsächlich führt die Einwirkung des Überschusses von Allyljodid auf Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin zu den betreffenden Di-homoneurin-jodiden (VI; X=J; für Chinin und Chinidin Y=O.CH_3; für Cinchonin und Cinchonidin Y=H). Das sind gelbe, schön krystallisierbare Verbin-

VI 

dungen, die in ihren Eigenschaften mit den früher beschriebenen heterocyclischen Homoneurinjodiden [1]) gut übereinstimmen; nur ist die Löslichkeit der Chinaalkaloidhomoneurinjodide in kaltem Wasser so gering, daß die Verwendung dieser Derivate für Injektionen (wichtig für die physiologische Forschung!) auf gewisse Schwierigkeit stößt.

Deshalb haben wir uns entschlossen, die entsprechenden Di-homoneurinbromide, die durch die Anlagerung von Allyl-

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 237.

bromid an Chinaalkaloide leicht zugänglich sind (VI; X = Br), herzustellen. Es sei hier erwähnt, daß Cinchonin etwas schwerer ein Di-homoneurin-bromid zu geben vermag; die Synthese haben wir in zugeschmolzenem Röhrchen durchgeführt, da sich sonst fast ausschließlich ein Cinchonin-mono-homoneurin-bromid bildet. Die Bromide der Chinaalkaloid-dihomoneurine sind weiße, krystallinische Stoffe, die sich in kaltem Wasser leicht lösen.[1])

Um alle diese Chinaalkaloid-di-homoneurine noch besser zu charakterisieren, wurden ihre Hexachloroplatinkomplexe dargestellt. Dazu verwandelt man mit Hilfe von frisch gefälltem AgCl, die Jodderivate in die betreffenden Chloride und fügt zu deren wäßriger Lösung H_2PtCl_6 bei (vgl. Versuchsteil). Die Hexachloroplatinkomplexe sind gelblich-rosa gefärbte, krystallinische Verbindungen, die in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer und in Alkohol und Äther gar nicht löslich sind. Die Analysen stimmen mit der allgemeinen Formel (VII) ziemlich überein.

VII $[Y.C_{25}H_{31}ON_2][PtCl_6]$, $2H_2O$

Durch die Anlagerung von Allylhalogeniden an Chinaalkaloide werden die spezifischen Fluorescenzerscheinungen nicht gehemmt. Z. B. fluoresciert eine wäßrige, mit viel Schwefelsäure versetzte Lösung von Chinin-dihomoneurin-bromid genau wie eine wäßrige Lösung von Chinin-sulfat.[2])

Die Thaleiochinreaktion[3]) aber ist bei Chinin- und Chinidin-di-homoneurin-bromiden negativ. Dies steht im Einklang mit der von Tito Pavolini aufgestellten Hypothese[4]), nach welcher „die Anlagerung des Halogens an N im Chinolinring“ als erste

---

[1]) Herr Prof. I. Nitzescu hat schon das Studium des physiologischen Verhaltens dieser Chinaalkaloidhomoneurine in Angriff genommen.

[2]) Nach Sikhibhushan Dutt [Journ. Indian. chem. Soc. 7, 505 (1930)] verlieren viele fluorescierenden Stoffe (Chinin auch!) die Fluorescenz, wenn man sie einer gründlichen Reinigung unterwirft.

[3]) Grünfärbung auf Zugabe von Cl- bzw. Br-Wasser und NH_4OH zur wäßrigen Alkaloidlösung. Vgl. Brandes, Arch. d. Pharm. 13, 65 (1825); André, Ann. de Chim. et de Phys. (II) 71, 195 (1839); Brandes u. Leber, Ann. Chem. Pharm. 32, 270 (1839); Flückiger, Ztschr. f. anal. Chem. 11, 318 (1872).

[4]) Tito Pavolini, Boll. chim. farmac. 70, 795 (1931).

Stufe der Reaktion angesehen wird. Tatsächlich ist das quaternäre Ammoniumstickstoffatom für eine neue, im Sinne von Pavolinis Hypothese verlaufende Halogenanlagerung unzugänglich, was vielleicht die negative Thaleiochinreaktion bei Chinaalkaloid-homoneurinen bedingt.

Versuchsteil

Chinin-dihomoneurin-jodid (Chinin-di-jodallylat), $C_{26}H_{34}O_2N_2J_2$

1 g Chinin (freie Base) und 2 g Allyljodid. Die Mischung beginnt sich bald zu erwärmen; wenn nicht — so erwärmt man auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Reaktion.

Das rohe Reaktionsprodukt wird erst aus Alkohol (95%), dann aus heißem Wasser umkrystallisiert. Prismatische, gelbe Nadeln. Schmp. 160° u. Zers.

0,1241 g Subst. verbrauchen 7,51 ccm 0,05 n-$AgNO_3$.

$C_{26}H_{34}O_2N_2J_2$ Ber. J 38,45 Gef. J 38,40

Chinin-dihomoneurin-hexachloroplatinat, $C_{26}H_{34}O_2N_2PtCl_6.2H_2O$

0,3—0,5 g Chinin-dihomoneurin-jodid werden in heißem Wasser gelöst und mit überschüssigem, frisch gefälltem AgCl einige Zeit gekocht, bis eine kleine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit keine Jodreaktion ($K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, Stärke) mehr gibt. Dann wird vom Halogensilber abfiltriert und zu dem Filtrat, welches das Chinin-dihomoneurin-chlorid enthält, wäßrige H_2PtCl_6-Lösung hinzugefügt: der Hexachloroplatinkomplex fällt sofort aus.

Gelb-rosa, fein krystallinisches Pulver; wird bei 220° schwarz.

0,1097 g Subst.: 0,0252 g Pt.

$C_{26}H_{34}O_2N_2PtCl_6.2H_2O$ Ber. Pt 22,96 Gef. Pt 22,97

Chinin-dihomoneurin-bromid (Chinin-di-bromallylat), $C_{26}H_{34}O_2N_2Br_2$

Eine Mischung von 1 g Chinin (freie Base) und 2—3 g Allylbromid wird bis zum Beginn der Reaktion vorsichtig er-

wärmt. Dann gießt man das unverbrauchte Allylbromid ab und krystallisiert das Reaktionsprodukt 2—3 mal aus Alkohol um (95% oder besser „absolut").

Weiße Krystalle; Schmp. bei 159—160° unter Gelbfärbung. Die Substanz wird bei dem Erwärmen gelblich-grün, verliert die Farbe aber nach dem Abkühlen. Eine verdünnte wäßrige Lösung gibt nach Zugabe von Bromwasser und nachträglichem Übersättigen mit konz. NH_4OH keine grüne Färbung (negative Thaleiochinreaktion).[1])

0,0874 g Subst. verbrauchen 6,20 ccm 0,05 n-$AgNO_3$.

$C_{26}H_{34}O_2N_2Br_2$ Ber. Br 28,23 Gef. Br 28,35

Oft erhält man ein wasserhaltiges Produkt, das ungefähr bei 152—155° schmilzt und $2H_2O$ Krystallisationswasser zu enthalten scheint.

0,1330 g Subst. verbrauchen 21,86 ccm 0,02 n-$AgNO_3$.

$C_{26}H_{34}O_2N_2Br_2.2H_2O$ Ber. Br 26,55 Gef. Br 26,26

Chinidin-dihomoneurin-jodid (Chinidin-di-jodallylat), $C_{26}H_{34}O_2N_2J_2$

2 g Chinidin (freie Base) und 4 g Allyljodid werden bis zum Beginn der Reaktion vorsichtig erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird aus Alkohol (95%) 3—4 mal umkrystallisiert.

Der in Alkohol schwerer lösliche Teil — grünlich-gelbe Krystalle — schmilzt bei 155—156° u. Zers. (die Schmelze ist rot gefärbt), und ist das Chinidin-dihomoneurin-jodid, das mit $1^1/_2$ Mol. Wasser krystallisiert.[2]) In warmem Wasser ist diese Verbindung ziemlich leicht löslich.

0,1042 g Subst. verbrauchen 15,17 ccm 0,02 n-$AgNO_3$.

$C_{26}H_{34}O_2N_2J_2.1^1/_2\,H_2O$ Ber. J 36,94 Gef. J 36,96

Der Alkohol (Filtrat!) hinterläßt nach dem Verdunsten eine kleine Menge von rot-braunen Nadeln, die in reinem Zustand bei 235° schmelzen. Diese, in warmem Wasser recht schwerlösliche Verbindung, ist wahrscheinlich das Chinidin-

[1]) Die Ausführung der Reaktion — vgl. L. Rosenthaler, „Der Nachweis organischer Verbindungen". Stuttgart, 1914, S. 783.

[2]) Chinidin-di-jodmethylat und Chinidin-di-jodäthylat krystallisieren aus Alkohol auch mit $1^1/_2$ Mol. Wasser. — Vgl.: Ad. Claus, Ann. Chem. 269, 235 u. 236 (1892).

mono-homoneurin-jodid; wegen Mangel an Material konnten wir es nicht näher untersuchen.

Chinidin-dihomoneurin-hexachloroplatinat,
$C_{26}H_{34}O_2N_2PtCl_6.2H_2O$

Für die Darstellung dieser Verbindung benutzt man das bei 155—156° schmelzende Chinidin-dihomoneurin-jodid, und verfährt genau wie oben.

Gelblich-rosa krystallinisches Pulver.

0,1314 g Subst.: 0,0304 g Pt.

$C_{26}H_{34}O_2N_2PtCl_2.2H_2O$ Ber. Pt 22,96 Gef. Pt 23,15

Chinidin-dihomoneurin-bromid (Chinidin-di-bromallylat),
$C_{26}H_{34}O_2N_2Br_2$

Man verfährt genau wie bei der Darstellung des entsprechenden Chinin-dihomoneurins. Das Reaktionsprodukt wird mehrere Male mit kaltem Aceton, das die Verunreinigungen auflöst, ausgewaschen. Es bleibt ein weißes Pulver mit dem Schmp. 152° u. Zers. zurück. Wegen Mangel an Material konnten wir diese Verbindung keiner weitgehenden Reinigung unterwerfen; das erklärt die zu niedrigen Analysenzahlen.

0,1204 g Subst. verbrauchen 20,53 ccm 0,02 n-$AgNO_3$.

$C_{26}H_{34}O_2N_2Br_2$ Ber. Br 28,23 Gef. Br 27,25

Cinchonin-dihomoneurin-jodid (Cinchonin-di-jodallylat),
$C_{25}H_{32}ON_2J_2$

Man verfährt genau wie bei der Darstellung der entsprechenden Chinin-dihomoneurin-verbindung.

Gelbe Krystalle aus Alkohol (95%), die bei 248—250° u. Zers. schmelzen; gegen 205—210° tritt eine partielle Entfärbung auf.

0,1093 g Subst. verbrauchen 6,96 ccm 0,05 n-$AgNO_3$.

$C_{25}H_{32}ON_2J_2$ Ber. J 40,28 Gef. J 40,41

Cinchonin-dihomoneurin-hexachloroplatinat,
$C_{25}H_{32}ON_2PtCl_6.2H_2O$

Darstellung wie die der entsprechenden Chinin-dihomoneurinverbindung.

Rosa-gelbliches, krystallinisches Pulver; gegen 220° entfärbt es sich teilweise und gegen 235—240° wird es schwarz.

0,0813 g Subst.: 0,0195 g Pt.

$C_{25}H_{32}ON_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ Ber. Pt 23,80 Gef. Pt 23,99

Cinchonin-monohomoneurin-bromid (Cinchonin-mono-brom-allylat), $C_{22}H_{27}ON_2Br$

Man verfährt genau wie bei der Darstellung des Chinin-dihomoneurin-bromids. Die Reaktion scheint etwas träger zu sein. Das Umkrystallisieren aus Alkohol gelingt schwer; es ist besser, trocknes Aceton zu verwenden. Feines, weißes Pulver, Schmp. 240—241° u. Zers.

0,0992 g Subst. verbrauchen 12,04 ccm 0,02 n-$AgNO_3$.

$C_{22}H_{27}ON_2Br$ Ber. Br 19,25 Gef. Br 19,41

Cinchonin-dihomoneurin-bromid (Cinchonin-di-brom-allylat), $C_{22}H_{32}ON_2Br_2$

1 g Cinchonin (freie Base) und 2 g Allylbromid werden in einem zugeschmolzenen Reagenzrohr 2—4 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wäscht man das Reaktionsprodukt mit siedendem Aceton mehrere Male aus. Die zurückgebliebene, weiße Substanz ist in Aceton schwer und im Wasser leicht löslich. Schmelzpunkt gegen 222° u. Zers. (die Substanz ist noch unrein).

0,1494 g Subst. verbrauchen 25,92 ccm 0,02 n-$AgNO_3$.

$C_{25}H_{32}ON_2Br_2$ Ber. Br 29,81 Gef. Br 27,73

Cinchonidin-dihomoneurin-jodid (Cinchonidin-di-jod-allylat), $C_{25}H_{32}ON_2J_2$

Darstellung — wie die der entsprechenden Chinin-dihomoneurin-verbindung. Gelbe, krystallinische Substanz aus Alkohol (95%). Schmp. 238—239° u. Zers.

0,1438 g Subst. verbrauchen 9,24 ccm 0,05 n-$AgNO_3$.

$C_{25}H_{32}ON_2J_2$ Ber. J 40,28 Gef. J 40,78

Cinchonidin-dihomoneurin-hexachloroplatinat,
$C_{25}H_{32}ON_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$

Man verfährt wie bei der Darstellung der entsprechenden Chinin-dihomoneurin-verbindung. Gelblich-rosafarbiges, krystalli-

nisches Pulver; gegen 225° beginnt es unter Schwarzfärbung zu zersetzen.

0,1187 g Subst.: 0,0285 g Pt.

$C_{25}H_{32}ON_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ Ber. Pt 23,80 Gef. Pt 24,01

Cinchonidin-dihomoneurin-bromid (Cinchonidin-di-brom-allylat), $C_{25}H_{32}ON_2Br_2$

Diese Verbindung stellt man wie das entsprechende Chinin-dihomoneurin her. Das Reaktionsprodukt wird mit heißem wasserfreiem Aceton gewaschen, dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Krystalle; Schmp. 225° u. Zers.

0,0994 g Subst. verbrauchen 18,55 ccm 0,02 n-$AgNO_3$.

$C_{25}H_{32}ON_2Br_2$ Ber. Br 29,81 Gef. Br 28,83

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin

Synthetische Versuche in der Reihe des Tetraphenylallens

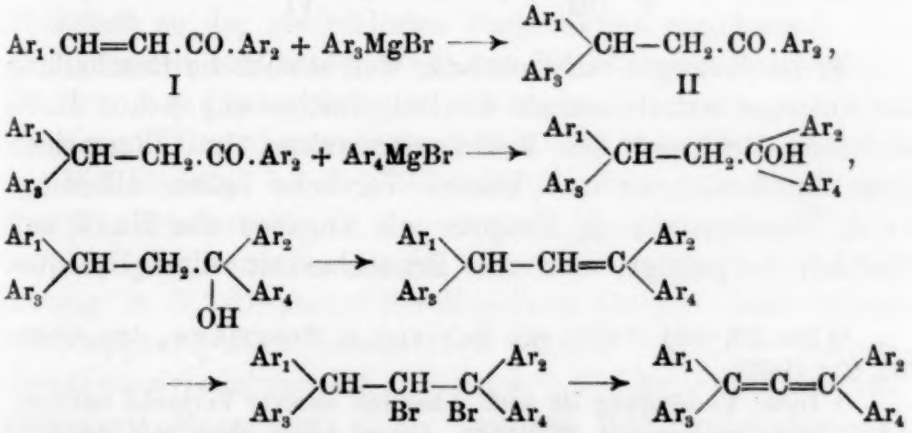
Von **Ernst Bergmann, Hellmut Hoffmann** und **Hermann Meyer**

(Eingegangen am 2. November 1932)

Mit dem Ziel, den räumlichen Bau des Allensystems zu bestimmen, haben wir das 1-Chlor-tetraphenylallen und das 1,3-Di-p-bromphenyl-1,3-diphenyl-allen synthetisiert und ihre Dipolmomente gemessen, worüber an anderer Stelle berichtet wird.[1]) In diesem Zusammenhang haben wir eine große Reihe synthetischer Versuche unternommen, die nur zum kleinsten Teile ganz bis zum Ziel geführt haben. Über unsere präparativen Erfahrungen dabei, die in mancher Hinsicht Interessantes bieten, soll in der vorliegenden Arbeit kurz berichtet werden.

An Methoden zur Darstellung von Tetraarylallenen stehen drei zur Verfügung.

1. Die erste, die nach dem Schema:

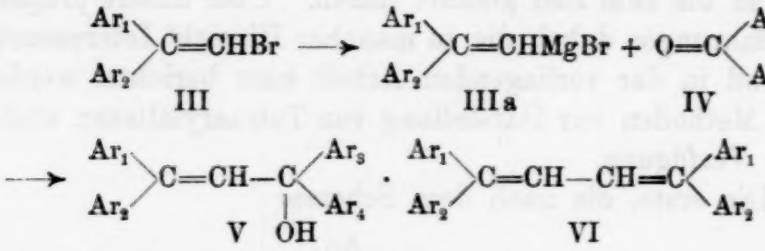


durch zweimalige Behandlung eines Chalkons mit Grignardschen Reagenzien zu einem Tetraaryl-propylalkohol und von

[1]) Bergmann u. Meyer, wird demnächst publiziert.

da in normaler Weise zum Allen führt, ist von Vorländer und Siebert[2]) ausgearbeitet worden und hat auch bei den obengenannten beiden halogenierten Allenen zum Ziele geführt. In anderen Fällen waren wir jedoch weniger erfolgreich. So ließ sich zwar Benzal-p-bromacetophenon (I, $Ar_1 = C_6H_5$, $Ar_2 = C_6H_4Br$) mit Phenylmagnesiumbromid in 1,1-Diphenyl-3-(p-bromphenyl)-propanon-(3) (II, $Ar_1 = Ar_3 = C_6H_5$, $Ar_2 = C_6H_4Br$) verwandeln, aber die weitere Grignardierung dieses Ketons und des analogen 1,3-Di-(p-bromphenyl)-1-phenyl-propanons-(3 (II, $Ar_1 = C_6H_5$, $Ar_2 = Ar_3 = C_6H_4 . Br$)[1]) mit p-Bromphenylmagnesiumbromid ergab keine krystallisierten Produkte. Dasselbe war bei der Umsetzung des aus p-Brombenzaldehyd und p-Bromacetophenon leicht zugänglichen[3]) p-Brombenzal-p-bromacetophenons (I, $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_4Br$) mit p-Bromphenylmagnesiumbromid schon bei der ersten Stufe der Fall.

2. Von K. Ziegler[4]) ist in der Umsetzung von Diarylvinylmagnesiumbromiden mit Diarylketonen ein schöner Weg zur Darstellung von Tetraarylallylalkoholen angegeben worden:



Er ist deswegen recht einfach, weil sowohl die Beschaffung der Ausgangsmaterialien als die Dehydratisierung (schon durch einfaches Erhitzen) des Reaktionsproduktes im allgemeinen glatt durchzuführen ist. Unsere Versuche haben allerdings — in Übereinstimmung übrigens mit Angaben von Hurd und Webb[5]) — gezeigt, daß die Brauchbarkeit dieser zweiten

[2]) Ber. **39**, 1024 (1906); vgl. Schlenk u. Bergmann, Ann. Chem. **463**, 234 (1928).

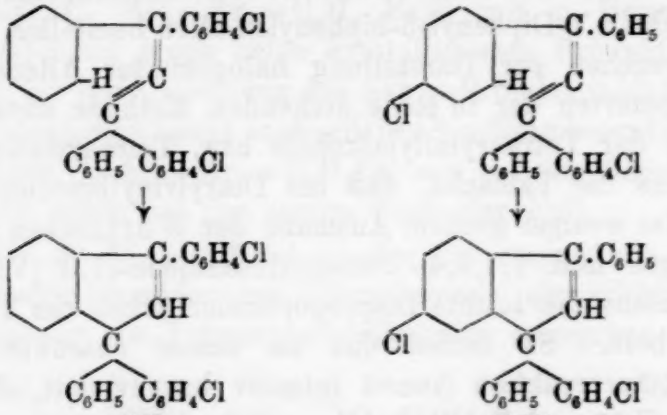
[3]) Diese Verbindung ist nach Abschluß unserer Versuche auf demselben Wege auch von A. H. Blatt, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1139 (1931) dargestellt worden.

[4]) Ann. Chem. **434**, 34 (1925). — Vgl. Ziegler u. Sauermilch, Ber. **63**, 1851 (1930).

[5]) Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 546 (1927).

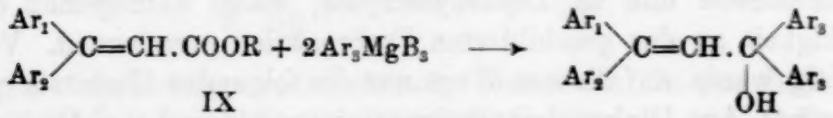
Methode im wesentlichen auf Kohlenwasserstoffradikale beschränkt ist, während Verbindungen mit halogenierten Resten nicht oder nur sehr schwierig darzustellen waren. So konnten wir Diphenylvinylmagnesiumbromid (IIIa, $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_5$) sehr leicht mit Di-p-tolylketon (IV, $Ar_3 = Ar_4 = C_6H_4.CH_3$) und ebenso mit Fluorenon $\left(\text{IV, } Ar_3 + Ar_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\right)$ zu den entsprechenden Allylalkoholen umsetzen und aus dem 3,3-Diphenyl-1-biphenylen-allyl-alkohol auch durch Behandeln mit Eisessig oder Acetylchlorid des 1,1-Diphenyl-3-biphenylen-allen herstellen, aber bei den Versuchen zur Darstellung halogenierter Allene störten zwei Eigenarten der in Rede stehenden Methode stets die Gewinnung der Tetraarylallylalkohole bzw. Tetraarylallene. Das ist erstens die Tatsache, daß die Diarylvinylbromide stets in mehr oder weniger großem Ausmaße der Würtzschen Synthese unterliegen und 1,1,4,4-Tetraarylbutadiene-(1,3) (VI) liefern, und zweitens die leichte Disproportionierbarkeit der Tetraarylallylalkohole. So zerfiel das an seiner charakteristischen Schwefelsäurereaktion (zuerst intensiv braunviolett, dann rotgelb) als Tetraarylallylalkohol kenntliche Kondensationsprodukt aus Diphenylvinylmagnesiumbromid (IIIa, $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_5$) und p-Brombenzophenon (IV, $Ar_3 = C_6H_5$, $Ar_4 = C_6H_4.Br$) beim Erwärmen (im Versuch der Wasserabspaltung) allmählich in p-Chlorbenzophenon und as. Diphenyläthylen, wobei naturgemäß die Fähigkeit zu der geschilderten Farbreaktion verschwand. Von Erfolg waren auf diesem Wege nur die folgenden Umsetzungen gekrönt: Aus Diphenylvinylmagnesiumbromid und p,p'-Dichlor- sowie p,p'-Dibrombenzophenon ließen sich in mäßiger Ausbeute der 3,3-Diphenyl-1,1-di-(p-chlorphenyl)- bzw. 1,1-di-(p-bromphenyl)-allylalkohol (V, $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_5$, $Ar_3 = Ar_4 = C_6H_4Cl$ bzw. C_6H_4Br) herstellen — sie konnten auch durch Dehydratisierung in 1,1-Di-phenyl-3,3-di-(p-chlor-phenyl)- bzw. 3,3-di-(p-bromphenyl)-allen übergeführt werden —, aber p-Bromphenyl-phenyl-vinylbromid (III, $Ar_1 = C_6H_5$, $Ar_2 = C_6H_4.Br$) reagierte mit Magnesium nicht, und aus p-Chlorphenyl-phenyl-vinylbromid (III, $Ar_1 = C_6H_5$, $Ar_2 = C_6H_4.Cl$) entstand bei der Grignardierung und Umsetzung mit p-Chlorbenzophenon vorwiegend 1,4-Di-phenyl-1,4-di-p-chlorphenyl-butadien-(1,3) (VI,

$Ar_1 = Ar_3 = C_6H_5$, $Ar_2 = Ar_4 = C_6H_4.Cl$), und der gleichzeitig gebildete 1,3-Di-p-chlorphenyl-1,3-diphenyl-allylalkohol (V, $Ar_1 = Ar_3 = C_6H_5$, $Ar_2 = Ar_4 = C_6H_4Cl$) konnte weder als solcher noch in Form des zugehörigen Tetraarylallens krystallisiert erhalten werden. Seine Bildung mußte durch die Überführung in ein wohlkrystallisiertes Isomeres der Indenreihe mittels konz. Säure bewiesen werden, eine Reaktion, die theoretisch nach folgendem Schema zum 1,3-Di-p-chlorphenyl-1-phenyl-inden (VII) oder zum 1,3-Di-phenyl-1-p-chlorphenyl-6-chlor-inden (VIII) führen kann:



VII VIII

3. Die dritte in Betracht kommende Methode, die gleichfalls Tetraarylallylalkohole liefert, besteht in der Einwirkung von Grignardschen Verbindungen auf β-Aryl-zimtester[6]):

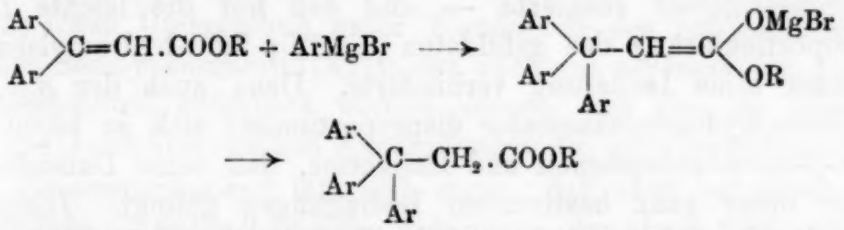


IX

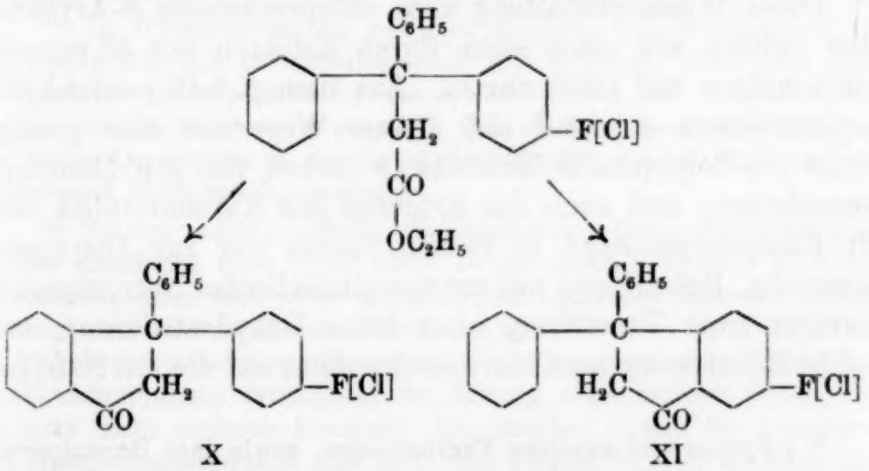
Sie führt, wie die Formulierung zeigt, höchstens zu Allenen mit drei verschiedenen Arylresten. Diese Methode hatte sich im Fall des β-Phenylzimtesters, der mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt wurde, ausgezeichnet bewährt. In den zahlreichen, nunmehr von uns untersuchten Fällen entstanden zwar die Tetraarylallylalkohole, aber ihre Bildung konnte nur an der intensiven Farbreaktion der Rohprodukte mit konz. Schwefelsäure konstatiert werden; isolieren ließen sie sich in keinem Falle. Wenn nämlich überhaupt etwas Brauchbares aus den stets öligen Reaktionsgemischen herausgeleitet werden konnte,

[6]) Schlenk u. Bergmann, Ann. Chem. 463, 237 (1928).

waren es Produkte einer anderen Reaktion. Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf β-p-Fluorphenyl- und β-p-Chlorphenyl-zimtester (IX, $Ar_1 = C_6H_5$, $Ar_2 = C_6H_4.Cl$ bzw. $C_6H_4.F$) entstand eine Verbindung $C_{21}H_{15}OF$ bzw. $C_{21}H_{15}OCl$; also war nur Aufnahme eines Mol. Grignard-Verbindung und Abspaltung von Alkohol eingetreten. Offensichtlich hatten die α,β-ungesättigten Ester statt — wie erwartet — in 1,2-Stellung die Grignardsche Verbindung in 1,4 aufgenommen und Triarylpropionester gebildet[7]), die im Verlauf der Aufarbeitung sich unter Abspaltung von Alkohol zu 3,3-Diarylhydrindonen umgewandelt[8]) hatten:



Je nachdem, ob ein unsubstituiertes Phenyl oder das halogenierte Phenyl an der Ringbildung sich beteiligt hat, können die gefundenen Verbindungen die Formel eines 3-Phenyl-3-p-fluorphenyl- bzw. 3-p-chlorphenyl-hydrindons-(1) oder eines 3,3-Diphenyl-6-chlor- bzw. 6-fluor-hydrindons-(1) (X oder XI) besitzen.



X XI

[7]) Solche 1,4-Addition ist in ähnlichen Fällen längst bekannt. Vgl. Houben-Weyl, Bd. IV, 840 (1924).

[8]) Vgl. die Gewinnung von 3,3-Diphenylhydrindon, Moureu und Mitarbeiter, Bull. Soc. chim. [4] **43**, 1367 [1928]; Gagnon, Ann. Chem. [10] **12**, 296 (1929); Bergmann u. Weiß, Ann. Chem. **480**, 57 (1930).

Zur Darstellung der β-Arylzimtester wurde die Kondensation von Diarylketonen mit Zink und Bromessigester und anschließende Wasserabspaltung benutzt. Von Ketonen wurden die folgenden verwendet: p-Fluorbenzophenon, p-Chlorbenzophenon, p-Brombenzophenon, p-Jodbenzophenon, p,p'-Difluorbenzophenon, p,p'-Dichlorbenzophenon, p,p'-Dibrombenzophenon, p,p'-Dimethylbenzophenon, Desoxybenzoin und Xanthon. Keine Reaktion trat mit Xanthon ein[9]), und auch der Versuch mit p,p'-Difluorbenzophenon lieferte das Keton zurück. Hier glauben wir jedoch, daß Reaktion eingetreten war — zumal das p-Fluorbenzophenon besonders stürmisch mit Zink und Bromessigester reagierte — und daß nur die leichte Disproportionierung des gebildeten β,β-Di-p-fluor-hydracrylsäureesters seine Isolierung verhinderte. Denn auch der β,β-Di-p-brom-hydracrylsäureester disproportioniert sich so leicht zu Di-p-brombenzophenon und Essigester, daß seine Darstellung nur unter ganz bestimmten Bedingungen gelingt. Dieselbe Beobachtung haben wir auch im Fall des p,p'-Dimethylbenzophenons gemacht, das so leicht aus dem Di-p-tolyl-hydracrylsäureester zurückgebildet wird, daß sogar die Wasserabspaltung aus letzterem zunächst große Schwierigkeiten verursachte.

Diese Wasserabspaltung zum entsprechenden β-Arylzimtester führten wir sonst stets durch Erhitzen mit 85 prozent. Ameisensäure auf 150° durch. Aus dem β,β-Di-p-tolyl-hydracrylsäureester entstand auf diesem Wege nur eine geringe Menge β-p-Tolyl-p-methylzimtsäure (neben viel p,p'-Dimethylbenzophenon), und auch das Erhitzen mit Kaliumbisulfat oder mit Phosphorpentoxyd in Benzol führte nur zur Disproportionierung. Behandlung mit warmer alkoholischer Natronlauge[10]) bewirkte zwar Verseifung, aber keine Dehydratisierung, und erst die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die mit Natrium-

---

[9]) γ-Pyrone und ähnliche Verbindungen, sowie ihre Benzoderivate zeichnen sich häufig durch besondere Reaktionsträgheit der Carbonylgruppe aus. Vgl. z. B. Feist, Ann. Chem. 257, 273 (1890); Spiegler, Ber. 17, 808 (1884); Meyer-Jacobsohn, 2. Bd., 3. Teil, S. 701, 854 (Berlin u. Leipzig 1929).

[10]) Ein ähnliches Verfahren zu ähnlichem Zweck haben kürzlich Kuhn u. Hoffer [Ber. 65, 651 (1932)] mit Erfolg benutzt.

sulfat versetzte alkoholisch-benzolische Lösung des Oxyesters führte zum Ziel.[10a])

Die verwendeten Ketone waren sämtlich schon bekannt, mit Ausnahme des p-Fluor- und des p,p'-Difluor-benzophenons.[11]) Ersteres stellten wir aus Benzoylchlorid und Fluorbenzol, letzteres aus Tetrachlorkohlenstoff und Fluorbenzol mittels Aluminiumchlorid dar. In letzterem Fall entstand primär natürlich das Di-p-fluor-benzophenonchlorid, das in rohem Zustand mit konz. Schwefelsäure verseift wurde. Von beiden Ketonen wurde das Phenylhydrazon, von ersterem auch das Oxim dargestellt. Das Oxim des p-Fluorbenzophenons (XII) gab bei der Beckmannschen Umlagerung unter Wanderung des halogenierten Restes Benz-p-fluoranilid (XIII), das auch aus p-Fluoranilin und Benzoylchlorid aufgebaut werden konnte, war also im Sinne der Meisenheimerschen Anschauungen die syn-Phenylform.[12])

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auch bei unseren Versuchen — unbeschadet des Interesses, das einige Teilergebnisse verdienen — die mangelnde Krystallisationsfähigkeit der Allene und ihrer Derivate sich sehr bemerkbar gemacht hat,

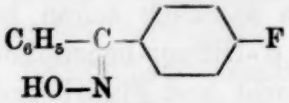
---

[10a]) Vgl. de Fazi, R. A. L. [5] 24 I, 441 (1915). Gazz. chim. ital. 45 (1), 555 (1915).

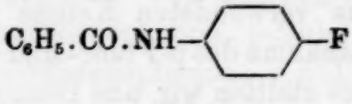
[11]) In Übereinstimmung mit den Angaben von Koopal [R. 34, 154 (1915)] läßt sich p-Jodbenzophenon sehr bequem, wenn auch nicht in besonders guter Ausbeute, aus Benzoylchlorid und Jodbenzol darstellen. Es ist übrigens interessant, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Umsetzung in der Reihe Jodbenzol-Brombenzol-Chlorbenzol-Fluorbenzol beträchtlich zunimmt.

[12]) Bei den anderen p-Halogenbenzophenonen liegen die Verhältnisse unseres Erachtens noch nicht klar. In der Reihe p-Chlor-, p-Brom-, p-Jodbenzophenon sind zwar die niedrigschmelzenden Isomeren isoliert worden; sie zeichnen sich aber durch steigende Tendenz zur Umlagerung in die höherschmelzenden aus. (Auch die weiter unten mitgeteilten Versuchsbeschreibungen deuten auf die Bildung eines zweiten Oxims, das wir aber nicht isolieren konnten.) Die stabilen Oxime der genannten drei Halogenbenzophenone sind nach dem Verlauf der Beckmannschen Umlagerung die anti-Phenylformen. Nur beim niedrigschmelzenden p-Chlorbenzophenonoxim ist wenigstens teilweise Umlagerung in das XIII entsprechende Benz-p-chloranilid — also ohne vorherige Isomerisierung — beobachtet worden. Demuth u. Dittrich, Ber. 23, 3610 (1890); Wegerhoff, Ann. Chem. 252, 7 (1889); Hantzsch, Ber. 24, 56 (1891); Schäfer, Ann. Chem. 264, 156 (1891); Hoffmann, Ann. Chem. 264, 168 (1891).

die bisher die Beantwortung der Frage nach dem räumlichen Bau des Allensystems verhinderte.



XII



XIII

Beschreibung der Versuche

1,1-Diphenyl-3-(p-bromphenyl)-propanen-(3),

(II, $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_5$; $Ar_3 = C_6H_4Br$)

83 g Benzal-p-bromacetophenon (I; $Ar_1 = C_6H_5$; $Ar_2 = C_6H_4.Br$)[1] wurden mit 9 g Magnesium und 58 g Brombenzol grignardiert. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein grauweißes Pulver, das aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde. Farblose Täfelchen vom Schmp. 137—139°. Ausbeute: 80 g.

0,1041 g Subst.: 0,2633 g CO_2, 0,0446 g H_2O.

$C_{21}H_{17}OBr$	Ber. C 69,0	H 4,7
	Gef. „ 69,0	„ 4,8

p-Brombenzal-p-bromacetophenon (I, $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_4Br$)

In ein eisgekühltes Gemisch von 34,4 g p-Bromacetophenon[1], 32 g p-Brombenzaldehyd[13] und 7 ccm Alkohol wird eine gleichfalls vorher eisgekühlte Mischung von 1 g Atzkali mit 5 ccm Methyl- und 8 ccm Äthylalkohol portionsweise unter Schütteln eingetragen. Die dunkle Lösung erstarrt unter Erwärmung zu einem Krystallbrei, der abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Toluol umkrystallisiert wird. Nadeln vom Schmp. 185—186°. Ausbeute: 35 g.

0,1340 g Subst.: 0,2412 g CO_2, 0,0341 g H_2O.

$C_{15}H_{10}OBr_2$	Ber. C 49,2	H 2,7
	Gef. „ 49,1	„ 2,8

1,1-Di-tolyl-3,3-diphenyl-allylalkohol,

(V, $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_5$, $Ar_3 = Ar_4 = C_6H_4.CH_3$)

Zur Grignardlösung[14] aus 5 g Magnesium und 26 g Diphenylvinylbromid[15] wurden 17 g festes, feingepulvertes Di-

[13] Zur Darstellung vgl. Bergmann, Ber. 64, 1483 (1931).
[14] Vgl. K Ziegler, Ann. Chem. 434, 56 (1923).
[15] Darstellung nach Lipp, Ber. 56, 567 (1923).

tolylketon gegeben. Es wurde 2 Stunden gekocht und am nächsten Tag mit Eis und Salmiak zersetzt. Beim Aufarbeiten wurde ein Krystallgemisch aus Tetraphenylbutadien und dem gesuchten Carbinol erhalten, das durch fraktionierte Krystallisation aus Methyläthylketon getrennt wurde, da die üblichen Lösungsmittel keine Trennung gestatteten. Das gepulverte Produkt wurde in ziemlich viel siedendem Lösungsmittel gelöst und im Dewargefäß langsam erkalten gelassen. Dabei schied sich fast alles Tetraphenylbutadien ab. Die Lösung wurde durch Eindampfen stark konzentriert, wobei das Carbinol in schön ausgebildeten, farblosen Würfeln auskrystallisierte, die sich durch Auslesen vollständig von dem Nebenprodukt befreien ließen. Umkrystallisieren aus Benzin. Schmp. 149 bis 150° (ab 150° Gasentwicklung).

4,625 mg Subst.: 15,127 mg CO_2, 2,81 mg H_2O. — 0,283, 0,270 mg Subst.: 2,765, 3,016 mg Campher = 11,0, 9,5°.

$C_{29}H_{20}O$	Ber. C 89,2	H 6,7	Mol.-Gew.	390
	Gef. „ 89,2	„ 6,8	„	372, 377

1-Biphenylen-3,3-diphenyl-allylalkohol (entspr. V)

Aus 5 g Magnesium und 26 g Diphenylvinylbromid wurde die Grignardlösung bereitet und nach 2stündigem Kochen vom überschüssigen Magnesium abgegossen. Bei der Zugabe von 14,6 g feingepulvertem Fluorenon trat unter Aufsieden des Äthers heftige Reaktion ein. Es wurde wenig Äther nachgefüllt und 1 Stunde gekocht. Beim Zersetzen mit Eis und Salmiak am folgenden Tage schied sich die Hauptmenge des gebildeten, in Äther ziemlich schwer löslichen (es ist daher gut, in möglichst konz. Ätherlösung zu arbeiten) Tetraphenylbutadiens aus. Die abfiltrierte Ätherlösung ergab nach dem Trocknen und Eindampfen ein gelbes Öl, das mit wenig Eisessig versetzt und in den Eisschrank gestellt wurde. Nach einiger Zeit hatte sich das übrige Tetraphenylbutadien völlig ausgeschieden; es wurde abgesaugt und nochmals etwas Eisessig zugesetzt. Nach ganz kurzer Zeit schieden sich nun schöne, farblose rhombische Tafeln aus (13,5 g), die abgesaugt und mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Ausbeute an reinem Produkt 11 g. Schmelzpunkt (unter Gasentwicklung) 118—121°. Aus der zurückbleibenden, immer

noch beträchtlichen Menge Öles konnten keine Krystalle weiter isoliert werden. Das Produkt gab mit konz. Schwefelsäure eine rötlichbraune Färbung.

0,1538 g Subst.: 0,5070 g CO_2, 0,0811 g H_2O. — 0,272, 0,274 mg Subst.: 2,955, 2,745 mg Campher = 9,5, 10,2°.

$C_{27}H_{20}O$	Ber. C 90,0	H 5,5	Mol.-Gew. 360	
	Gef. „ 89,9	„ 5,9	„	388, 392

1-Biphenylen-3,3-diphenylallen

1. Man erhitzt das Carbinol mit Eisessig kurz zum Sieden, fällt mit Wasser aus, trocknet und krystallisiert aus Benzin um. Farblose, derbe Prismen vom Schmp. 139—140°. Ausbeute: quantitativ.

2. 1 g Carbinol wird mit 10 ccm Acetylchlorid, bei dessen Zugabe eine intensive, aber sehr vergängliche Dunkelgrünfärbung auftritt, 3 Stunden gekocht. Beim Abdestillieren hinterläßt die Lösung das reine Allen, das beim Reiben mit dem Glasstab sofort krystallisiert. Mischprobe!

4,900 mg Subst.: 17,010 mg CO_2, 2,28 mg H_2O. — 0,173 mg Subst.: 1,915 mg Campher = 10,9°.

$C_{27}H_{18}$	Ber. C 94,7	H 5,3	Mol.-Gew. 342	
	Gef. „ 94,7	„ 5,2	„	332

3,3-Diphenyl-1,1-di-p-bromphenyl-allylalkohol,

(V, $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_5$, $Ar_3 = Ar_4 = C_6H_4Br$)

Das in der üblichen Weise erhaltene Reaktionsgemisch aus 2,5 g Magnesium, 26 g Diphenylvinylbromid und 27,2 g p,p'-Dibrombenzophenon lieferte beim Zersetzen mit Eis und Salmiak als festes Produkt Tetraphenylbutadien (Schmp. 200°) und als Rückstand der ätherischen Lösung ein Gemisch von Tetraphenylbutadien (Nadeln), p,p'-Dibrombenzophenon (Blättern) und den halbkugeligen Drusen des Allylalkohols, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzin mechanisch zerlegt werden konnte. Die Drusen schmolzen trotz mehrmaliger Krystallisation aus Benzin infolge spontaner Wasserabspaltung nicht scharf: Meniskusbildung bei 91—92°, klare Schmelze bei 110°, etwa dem Schmelzpunkt des entsprechenden Allens.

4,550 mg Subst.: 10,280 mg CO_2, 1,76 mg H_2O. — 3,443 mg Subst.: 1,057 mg Br.

$C_{27}H_{20}OBr_2$	Ber. C 62,3	H 4,0	Br 30,8
	Gef. „ 61,6	„ 4,3	„ 30,7

1,1-Di-p-bromphenyl-3,3-diphenyl-allen

Der vorstehend beschriebene Allylalkohol wurde 15 Minuten im Ölbad auf 130° erhitzt. Das Produkt krystallisierte beim Anreiben mit Aceton. Aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 112—114°. Ausbeute: höchstens 50% des angesetzten Allylalkohols.

3,282 mg Subst.: 7,725 mg CO_2, 1,16 mg H_2O. — 2,133 mg Subst.: 0,670 mg Br.

$C_{27}H_{18}Br_2$	Ber. C 64,5	H 3,6	Br 31,9
	Gef. „ 64,2	„ 4,0	„ 31,4

3,3-Diphenyl-1,1-di-p-chlorphenyl-allylalkohol, (V, $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_5$, $Ar_3 = Ar_4 = C_6H_4Cl$) und 1,1-Di-p-chlorphenyl-3,3-diphenyl-allen

2,6 g Magnesium, 26 g Diphenylvinylbromid und 20,5 g p,p'-Dichlorbenzophenon wurden wie oben kondensiert. Aus der ätherischen Lösung hinterblieben Krystalle, die starke Allenreaktion zeigten und mit viel Petroläther angerieben wurden. Unlöslich blieb dabei p,p'-Dichlorbenzophenon und etwas Tetraphenylbutadien, aus dem Petroläther schied sich nach dem Einengen beim Reiben der 1,1-Di-p-chlorphenyl-3,3-diphenyl-allylalkohol ab, der, aus Benzin umkrystallisiert, bei 85° schmolz. Ausbeute: 4 g.

4,771 mg Subst.: 13,260 mg CO_2, 2,36 mg H_2O.

$C_{27}H_{20}OCl_2$	Ber. C 75,2	H 4,7	
	Gef. „ 75,8	„ 5,5	

Das Allen wurde durch $3^1/_2$ stündiges Erhitzen von 2 g des beschriebenen Allylalkohols auf 130—150° gewonnen. Es trat deutlich Wasserabspaltung ein. Das Rohprodukt krystallisierte beim Stehen seiner acetonischen Lösung in mäßiger Ausbeute. Aus Methylalkohol zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 93—95°.

4,960 mg Subst.: 14,165 mg CO_2, 2,04 mg H_2O.

$C_{27}H_{18}Cl_2$	Ber. C 78,4	H 4,4	
	Gef. „ 77,9	„ 4,6	

p-Chlordiphenylbromid und p-Chlorbenzophenon

5 g Magnesium wurden mit Bromäthyl angeätzt und mit 28,7 g hochschmelzendem p-Chlordiphenylvinylbromid[16]) zur Reaktion gebracht. Nach dem Aufhören der lebhaften Umsetzung wurde noch $2^1/_2$ Stunden am Wasserbad gekocht, vom überschüssigen Metall abgegossen und 11,7 g p-Chlorbenzophenon (50% d. Th.) hinzugefügt. Die Reaktion war sehr heftig. Das Reaktionsgemisch wurde noch 1 Stunde im Kochen erhalten und über Nacht stehengelassen. Am anderen Tage wurde die ätherische Lösung mit Eis und Chlorammonium zersetzt. Diese ließ man 2 Tage stehen. Der unlösliche Anteil (1,2 g) wurde isoliert und aus Amylalkohol umkrystallisiert. Gelblichgrüne Nadeln vom Schmp. 230°, die durch Analyse als 1,4-Dichlorphenyl-1,4-diphenylbutadien erwiesen wurden (VI, $Ar_1 = Ar_3 = C_6H_5$, $Ar_2 = Ar_4 = C_6H_4.Cl$).

4,918 mg Subst.: 14,160 mg CO_2, 2,13 mg H_2O. — 3,454 mg Subst.: 0,537 mg Chlor.

$C_{28}H_{20}Cl_2$	Ber. C 78,7	H 4,7	Cl 16,6
	Gef. „ 78,5	„ 4,8	„ 15,5

Die ätherische Lösung wurde getrocknet und eingedampft und der ölige Rückstand mit Aceton angerieben, was nach einigem Stehen zu weiteren 0,5 g des öligen Butadienderivates führte. Ein Allenderivat konnte trotz der intensiven Schwefelsäurereaktion des Rohproduktes nicht isoliert werden; daß ein Allenabkömmling entstanden war, bewies die Umlagerung zu 1,3-Diphenyl-1-p-chlorphenyl-6-chlorinden (VIII) oder 1,3-Di-p-chlorphenyl-1-phenyl-inden (VII): Das schmierige hellbraune Rohprodukt wurde in der hinreichenden Menge Eisessig gelöst und 6 Stunden lang mit Chlorwasserstoffgas behandelt. Dann wurde in 2 Liter Wasser gegossen und mit Benzol extrahiert, entsäuert, eingedampft und der harzige Rückstand mit Eisessig zur Krystallisation gebracht. Ausbeute: 9 g. Aus Propylalkohol schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 139°.

4,634 mg Subst.: 13,270 mg CO_2, 1,88 mg H_2O.

$C_{27}H_{18}Cl_2$	Ber. C 78,4	H 4,4
	Gef. „ 78,1	„ 4,5

[16]) Darstellung nach Bergmann, Engel u. Meyer, Ber. 65, 446 (1932).

p-Fluorbenzophenon

108 g Fluorbenzol[17]) (etwas mehr als die berechnete Menge) wurden mit 140 g Benzoylchlorid (1 Mol.) gemischt. Innerhalb von 3 Stunden wurden 133 g Aluminiumchlorid in Portionen hinzugegeben, wobei heftige Reaktion eintrat. Darauf wurde 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht und am anderen Tage mit Eis und konz. Salzsäure zersetzt, mit Benzol aufgenommen, entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet. Das beim Abdampfen des Benzols hinterbleibende, in der Kälte erstarrte Produkt wurde im Säbelkolben der Vakuumdestillation unterworfen. Es destillierte bei 159—161° und 13 mm Druck über und erstarrte zu Nadeln vom Schmp. 45—47°. Ausbeute 134 g (64% d. Th.).

0,1417 g Subst.: 0,4027 g CO_2, 0,0592 g H_2O.

$C_{13}H_9OF$	Ber. C 78,0	H 4,5
	Gef. „ 77,5	„ 4,7

p-Fluorbenzophenon-phenylhydrazon

4 g p-Fluorbenzophenon wurden mit 2,16 g Phenylhydrazin und 50 ccm Alkohol auf dem Wasserbad 5 Stunden zum Kochen erhitzt und dann über Nacht in den Eisschrank gestellt. Es krystallisierte ein Teil des Hydrazons aus, der Rest konnte durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden. Aus Athylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 105°. Ausbeute: 2,9 g.

0,0856 g Subst.: 0,2470 g CO_2, 0,0392 g H_2O.

$C_{19}H_{15}N_2F$	Ber. C 78,6	H 5,2
	Gef. „ 78,7	„ 5,1

p-Fluorbenzophenonoxim (XII)

5,5 g Fluorbenzophenon wurden mit 6 g Hydroxylaminchlorhydrat in einer Mischung von 65 ccm absolutem Alkohol und 40 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 15 ccm Wasser 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit viel Wasser zersetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sofort das Oxim in fein krystallisierter Form ausfiel Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesaugt, mit Wasser ge-

[17]) Schiemann u. Balz, Ber. 60, 1188 (1927).

waschen und getrocknet. Aus Essigsäure glänzende Blättchen, die nicht ganz scharf bei 135° schmolzen.

0,0606 g Subst.: 0,1620 g CO_2, 0,0275 g H_2O.

$C_{13}H_{10}ONF$	Ber. C 72,6	H 4,7
	Gef. „ 72,9	„ 5,1

Beckmannsche Umlagerung des p-Fluorbenzophenonoxims

2 g Fluorbenzophenonoxim wurden in 30 ccm absolutem Äther gelöst und 3 g fein gepulvertes Phosphorpentachlorid zugegeben. Unter heftiger Reaktion fand die Umwandlung statt. Der Äther wurde abdestilliert und der ölige Rückstand in einer Reibschale mit zerstoßenem Eis zerrieben. Dabei wandelte sich das Öl in ein festes, körniges Produkt um, welches fein gepulvert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Aus Alkohol zu Sternen vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 178°; Ausbeute 1 g. Das so erhaltene Produkt ist, wie die Synthese gezeigt hat, Benzoesäure-p-fluoranilid, aber offenbar nicht ganz rein, da es zu tief schmilzt.

0,0882 g Subst.: 0,2345 g CO_2, 0,0371 g H_2O.

$C_{13}H_{10}ONF$	Ber. C 72,6	H 4,7
	Gef. „ 72,5	„ 4,7

Synthese des Benzoesäure-p-fluoranilids (XIII)

1,4 g Fluoranilin[18]) wurden in einer Stöpselflasche mit 1,8 g Benzoylchlorid versetzt; unter sehr starker Erwärmung entstand sofort ein festes weißes Produkt. Nach dem Erkalten wurden 27 ccm absoluter Äther und 3 g fein gepulvertes Kaliumcarbonat hinzugegeben. Dann wurde etwa 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt, der Äther auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 187°. Ausbeute: 1,8 g. Mischprobe.

p-Jodbenzophenon

In eine am Wasserbad erwärmte Mischung von 42,5 g Jodbenzol und 28 g Benzoylchlorid werden 26,6 g Aluminium-

[18]) Darstellung nach Schiemann u. Pillarsky, Ber. 62, 3041 (1929).

chlorid eingetragen. Man erhitzt noch 4 Stunden, zersetzt und extrahiert mit Benzol. Der erstarrte Abdampfrückstand wird durch Anreiben mit Methanol gereinigt. Schmp. 100 bis 101°. Ausbeute: 18 g.

p,p'-Difluorbenzophenon

In eine Mischung von 50 ccm Fluorbenzol, 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 200 ccm Schwefelkohlenstoff trägt man allmählich 80 g Aluminiumchlorid ein, die sich sehr lebhaft umsetzen. Dann wird 3 Tage stehengelassen, mit Eis und rauchender Salzsäure zersetzt, abgedampft und der Rückstand 3 Tage mit 200 ccm konz. Schwefelsäure stehengelassen. Man gießt auf Eis, saugt scharf ab und krystallisiert aus Alkohol um. Farblose Blätter vom Schmp. 109°. Ausbeute: 13,3 g.

0,1230 g Subst.: 0,3236 g CO_2, 0,0428 g H_2O.

$C_{13}H_8OF_2$	Ber. C 71,6	H 3,7
	Gef. „ 71,8	„ 3,9

Phenylhydrazon: 2 g Keton und 1,1 g Phenylhydrazin werden mit 20 ccm Alkohol am Wasserbad 5 Stunden gekocht. Beim Stehen krystallisiert das Produkt (2,6 g) aus. Aus Propylalkohol hexagonale Stäbchen vom Schmp. 146—147°.

0,1312 g Subst.: 0,3556 g CO_2, 0,0566 g H_2O.

$C_{19}H_{14}N_2F_2$	Ber. C 74,0	H 4,5
	Gef. „ 73,9	„ 4,8

β-p-Fluorphenyl-β-phenyl-hydracrylsäureester

In einem Literkolben wurden 20 g Zinkflitter (fein; Kahlbaum) mit 30 g p-Fluorbenzophenon und 50 g Bromessigester in 130 g Benzol bis zum Einsetzen der heftigen Reaktion und nach ihrem Aufhören noch 3 Stunden am Wasserbad erhitzt. Am anderen Tag wurde mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, nach Zusatz von etwas Benzol abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Aus Methylalkohol Nadeln vom Schmp. 86°. Ausbeute: 21 g.

0,0984 g Subst.: 0,2574 g CO_2, 0,0516 g H_2O.

$C_{17}H_{17}O_3F$	Ber. C 71,5	H 5,9
	Gef. „ 71,3	„ 5,9

β-p-Fluorphenyl-zimtsäure-äthylester

29 g des vorstehend beschriebenen Oxyesters wurden mit 87 ccm 85prozent. Ameisensäure 3 Stunden im Ölbad auf 150° erhitzt. Man goß in Wasser, ätherte aus, entsäuerte, trocknete mit Natriumsulfat, dampfte ab und destillierte im Vakuum. $Kp._{11}$ 193—194°. Nadeln vom Schmp. 61°. Ausbeute: 16 g.

0,1794 g Subst.: 0,4973 g CO_2, 0,0867 g H_2O.

$C_{17}H_{15}O_2F$	Ber. C 75,6	H 5,6
	Gef. „ 75,6	„ 5,4

3-Phenyl-3-p-fluorphenyl-hydrindon-(1) (X) oder 3,3-Diphenyl-6-fluorhydrindon-(1) (XI)

Zu der aus 5,7 g Magnesium und 40 g Brombenzol dargestellten Grignardlösung (4 Mol.) wurden 16 g β-p-Fluorphenylzimtsäureäthylester gegeben. Die Reaktion war nicht besonders lebhaft; 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch noch auf dem Wasserbade im Kochen erhalten und am anderen Tage mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die ätherische Schicht wurde von der wäßrigen getrennt, neutralisiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde der Äther aus dem Wasserbade abdestilliert; es hinterblieb eine klare, flüssige Masse, die eine kräftige Allenreaktion zeigte. Da angenommen wurde, daß p-Fluor-tetraphenyl-allylalkohol vorlag, wurde das Produkt 1 Stunde im Ölbad auf 150° erhitzt. In der Tat trat deutliche Wasserabspaltung ein, jedoch konnte auch aus dem so erhaltenen Präparat nichts Krystallisiertes gewonnen werden. Es wurde daher der Vakuumdestillation unterworfen. Zunächst ging (10—11 mm Druck, 121—126°) etwas Biphenyl über, das am Schmelzpunkt und Geruch erkannt wurde; dann zwei Fraktionen bei 130—180° und 185—190°, die starke Allenreaktion zeigten, aber nicht zum Krystallisieren zu bringen waren. Im Kolben hinterblieb ein harter, schwarzer Rest, der beim Stehen mit Aceton krystallisierte. Aus Alkohol bräunliche Prismen (1,7 g), die bei 120—122° schmolzen und der Analyse nach eines der oben bezeichneten Hydrindone waren.

4,980 mg, 0,0901 g Subst.: 15,230 mg, 0,2755 g CO_2, 2,18 mg, 0,0419 g H_2O.

$C_{21}H_{15}OF$	Ber. C 83,4	H 5,0
	Gef. „ 83,4, 83,4	„ 4,9, 5,2

β-p-Chlorphenyl-β-phenyl-hydracrylsäureäthylester

10 g Zinkflitter. 27 g p-Chlorbenzophenon. 25 g Bromessigester. 63 g Benzol. Aus Benzin Schmp. 69°. Ausbeute: 25,5 g.

0,1423 g Subst.: 0,3507 g CO_2, 0,0707 g H_2O.

$C_{17}H_{17}O_3Cl$	Ber. C 67,1	H 5,6
	Gef. „ 67,2	„ 5,6

β-p-Chlorphenyl-zimtsäureäthylester

Aus 35,5 g Oxyester und 106,5 g 85 prozent. Ameisensäure wurden 20 g vom $Sdp._{13}$ 210—212° gewonnen.

0,0725 g Subst.: 0,1889 g CO_2, 0,0337 g H_2O.

$C_{17}H_{15}O_2Cl$	Ber. C 71,3	H 5,2
	Gef. „ 71,1	„ 5,2

3-Phenyl-3-p-chlorphenyl-hydrindon-(1) (X) oder 3,3-Diphenyl-6-chlor-hydrindon-(1) (XI)

25 g des vorstehend beschriebenen Esters wurden mit 6 g Magnesium und 38,7 g Brombenzol grignardiert. Beim Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure schieden sich spontan 7 g des Reaktionsproduktes aus; durch Abdampfen des Äthers und Vakuumdestillation ($Sdp._{12}$ 217—218°) konnten nur noch 0,4 g erhalten werden. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Benzin lieferte weiße Nadeln vom Schmp. 111—112°.

4,882 mg Subst.: 14,110 mg CO_2, 2,05 mg H_2O. — 0,363, 0,349 mg Subst.: 4,430, 3,620 mg Campher = 10,3, 12,0°.

$C_{21}H_{15}OCl$	Ber. C 79,2	H 4,7	Mol.-Gew. 318
	Gef. „ 78,8	„ 4,7	„ 318, 321

β,β-Di-p-chlorphenyl-hydracrylsäureäthylester

5 g Zinkflitter. 15,7 g Dichlorbenzophenon.[19]) 12,5 g Bromessigester. 32 g Benzol. Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 102°. Ausbeute: 6,5 g.

0,1319 g Subst.: 0,2916 g CO_2, 0,0551 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_2Cl_2$	Ber. C 60,3	H 4,7
	Gef. „ 60,3	„ 4,7

[19]) Zur Darstellung vgl. Bergmann u. Bondi, Ber. 64, 1469 (1931).

β-p-Chlorphenyl-p-chlor-zimtsäureäthylester

6,5 g Oxyester und 20 g Ameisensäure lieferten 2,3 g vom Schmp. 65°; aus Methylalkohol zu Drusen vereinigte Nadeln.

0,0634 g Subst.: 0,1486 g CO_2, 0,0266 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2Cl_2$	Ber. C 63,6	H 4,5
	Gef. „ 63,9	„ 4,7

β-p-Bromphenyl-β-phenyl-hydracrylsäureäthylester

10 g Zinkflitter. 32,5 g p-Brombenzophenon.[20]) 25 g Bromessigester. 63 g Benzol. 20,4 g Ausbeute. Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 93°.

5,030 mg Subst.: 10,820 mg CO_2, 2,18 mg H_2O. — 3,287 mg Subst.: 0,749 mg Br.

$C_{17}H_{17}O_3Br$	Ber. C 58,4	H 4,9	Br 22,9
	Gef. „ 58,7	„ 4,9	„ 22,8

β-p-Bromphenyl-zimtsäureäthylester

17 g Oxyester und 51 g Ameisensäure lieferten 8 g vom $Sdp._{12}$ 220—222°.

4,589 mg Subst.: 10,355 mg CO_2 und 1,84 mg H_2O.

$C_{17}H_{15}O_2Br$	Ber. C 61,6	H 4,5
	Gef. „ 61,5	„ 4,5

β,β-Di-p-bromphenyl-hydracrylsäureäthylester

5 g Zinkflitter. 25 g Dibrombenzophenon.[21]) 12,5 g Bromessigester. 32 g Benzol. Nach dem Zersetzen wurde mit reichlich Benzol aufgenommen, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Durch Umkrystallisieren aus Benzin, bei dem bei Gefahr der Bildung der charakteristischen, schwer löslichen Blättchen des Dibrombenzophenons zu langes und zu starkes Erwärmen vermieden werden muß, erhielt man farblose Nadeln vom Schmp. 111°.

3,332 mg Subst.: 1,239 mg Br.

$C_{17}H_{16}O_3Br_2$	Ber. Br 37,4	Gef. Br 37,2

β-p-Bromphenyl-p-brom-zimtsäureäthylester

21 g Oxyester und 63 g Ameisensäure lieferten 8 g Ester,

[20]) u. [21]) Vgl. Bergmann, Engel u. Meyer, Ber. **65**, 455 (1932).

aus Methanol zu Drusen vereinigte Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 80—81°.

3,270 mg Subst.: 1,288 mg Br.

$C_{17}H_{14}O_2Br_2$	Ber. Br 39,0	Gef. Br 39,4

β-p-Jodphenyl-β-phenyl-hydracrylsäureäthylester

5 g Zinkflitter. 18 g p-Jodbenzophenon. 12 g Bromessigester. 32 g Benzol. Aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 75°. Ausbeute: 13 g.

0,0921 g Subst.: 0,1722 g CO_2, 0,0314 g H_2O.

$C_{17}H_{17}O_3J$	Ber. C 51,5	H 4,3
	Gef. „ 51,0	„ 4,0

β-p-Jodphenyl-zimtsäureäthylester

13 g Oxyester und 39 g Ameisensäure lieferten 5 g, aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 100—102°.

0,1124 g Subst.: 0,2221 g CO_2, 0,0402 g H_2O.

$C_{17}H_{15}O_2J$	Ber. C 54,0	H 4,0
	Gef. „ 53,9	„ 4,0

β,β-Di-p-tolyl-hydracrylsäureester

40 g Zinkflitter. 104 g Di-p-tolylketon.[22]) 100 g Bromessigester. 300 ccm Benzol. Das Produkt krystallisierte beim Stehen zum größten Teil, es wurde durch Anreiben mit kaltem Petroläther und Absaugen isoliert und aus Benzin umkrystallisiert, wobei langes oder starkes Erwärmen sorgfältig zu vermeiden ist. Prächtige Nadeln vom Schmp. 81—82°. Ausbeute: 65 g. Aus den Benzinmutterlaugen können noch etwa 25 g eines etwas unreineren Produkts gewonnen werden.

4,937 mg Subst.: 13,830 mg CO_2, 3,13 mg H_2O. — 0,312 mg Subst.: 3,180 mg Campher = 13,8°.

$C_{19}H_{22}O_3$	Ber. C 76,5	H 7,4	Mol.-Gew. 298
	Gef. „ 76,4	„ 7,1	„ 284

β,β-Di-p-tolyl-acrylsäure

10 g des vorstehend beschriebenen Oxyesters wurden mit 30 g Ameisensäure $1^1/_2$ Stunde im Ölbad gekocht. Dann wurde

[22]) Zur Darstellung vgl. Bergmann u. Wagenberg, Ber. 63 2589 (1930).

in Wasser gegossen und mit verdünnter Natronlauge eben alkalisch gemacht, wobei sich neben dem bereits ausgeschiedenen Öl noch ein weißer Niederschlag abschied. Beim Ausäthern wurde das Öl vom Äther aufgenommen (Lösung A), während der Niederschlag ungelöst blieb. Er wurde abgesaugt, mit verdünnter Säure zersetzt und nun in Äther (Lösung B) aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieben farblose Krystalle (1 g), die mit Methylalkohol befeuchtetes Lackmuspapier röteten. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmolzen sie bei 168—170°. Es lag die β,β-Di-p-tolyl-acrylsäure in Form von abgeschrägten Prismen vor.

4,268 mg Subst.: 12,644 mg CO_2, 2,403 mg H_2O. — 0,140, 0,185 mg Subst.: 1,400, 1,785 mg Campher = 14,8, 16,2°.

$C_{17}H_{16}O_2$	Ber. C 81,0	H 6,3	Mol.-Gew. 252	
	Gef. „ 80,8	„ 6,3	„	270, 255

Aus der ätherischen Lösung (A) wurde ein Öl erhalten, das nach der Destillation im Vakuum ($Sdp._{27}$ 180—200°) erstarrte und durch Mischprobe als Ditolylketon erwiesen wurde. Ausbeute: 5 g.

β,β-Di-p-tolyl-hydracrylsäure

4 g Oxyester, in 5 ccm Methylalkohol gelöst, wurden mit der dreifachen theoretischen Menge methylalkoholischen Natrons (3,2 g NaOH und 25 ccm Methylalkohol) 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde in viel Wasser gegossen und ausgeäthert. In einer großen Schale wurde die beim Abdampfen zurückbleibende noch wäßrig-methylalkoholische Flüssigkeit auf dem Dampfbad völlig vom Äther befreit und das ausgeschiedene Ditolylketon abgesaugt. Die Flüssigkeit schied beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure einen weißen Niederschlag ab, der abgesaugt und aus einem Gemisch von Benzin mit einigen Tropfen Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 2 g. Die Substanz war sehr leicht löslich in Methylalkohol, Eisessig, Essigester und Aceton, sehr schwer löslich in Benzin. Farblose Nadeln, die bei 163—164° unter stürmischer Gasentwicklung schmolzen.

5,064 mg Subst.: 14,055 mg CO_2, 3,01 mg H_2O.

$C_{17}H_{18}O_3$	Ber. C 75,6	H 6,6	
	Gef. „ 75,7	„ 6,7	

β-p-Tolyl-p-methyl-zimtsäureäthylester

5 g Oxyester wurden in einem Gemisch von 30 ccm Alkohol und 20 ccm Benzol gelöst und nach Zusatz von 20 g Natriumsulfat unter Kühlung mit Kältemischung 2 Stunden lang mit Chlorwasserstoffgas behandelt. Dann wurde mit viel Wasser versetzt, ausgeäthert, entsäuert, getrocknet, eingedampft und im Vakuum destilliert. $Sdp._{71}$ 213°. Ausbeute: 4 g.

0,1337 g Subst.: 0,4010 g CO_2, 0,0847 g H_2O.

$C_{19}H_{20}O_2$	Ber. C 81,4	H 7,1
	Gef. „ 81,8	„ 7,1

β-Phenyl-β-benzyl-hydracrylsäureester

18 g Zinkflitter. 42 g Desoxybenzoin.[23]) 50 g Bromessigester. 100 ccm Benzol. Aus Petroläther zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmp. 60—62°. Ausbeute: 44 g.

0,1014 g Subst.: 0,2826 g CO_2, 0,0643 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O_3$	Ber. C 76,1	H 7,0
	Gef. „ 76,0	„ 7,1

β-Benzal-β-phenyl-propionsäureäthylester,

$$C_6H_5.CH{=}C(C_6H_5).CH_2.COOC_2H_5$$

44 g Oxyester und 130 ccm Ameisensäure lieferten 32 g Ester vom $Sdp._{15}$ 211°.

0,1435 g Subst.: 0,4262 g CO_2, 0,0885 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_2$	Ber. C 81,2	H 6,7
	Gef. „ 81,0	„ 6,9

Daß der Ester die angegebene Struktur hat und nicht etwa β-Benzylzimtsäureester, $(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)C{=}CH.COOC_2H_5$, ist, ergab die Verseifung: 50 g Ester wurden mit einer Auflösung von 18 g Ätzkali in 200 ccm Alkohol 8 Stunden gekocht. Beim Eingießen in Wasser fiel das schwer lösliche Kaliumsalz der zugehörigen Säure aus, aus dem letztere mit Schwefelsäure als bald krystallisierendes Öl in Freiheit gesetzt wurde. Anreiben mit 60 prozent. Essigsäure, Absaugen und Umkrystallisieren aus Benzol lieferte 20 g Krystalle vom Schmp. 168°,

[23]) Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, Ann. Chem. 479, 54 (1930).

wie er für β-Benzal-β-phenyl-propionsäure angegeben ist[24]), während β-Benzylzimtsäure bei 130—131° schmilzt.[25])

0,1736 g Subst.: 0,5104 g CO_2, 0,0962 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$	Ber. C 80,7	H 5,9
	Gef. „ 80,2	„ 6,2

[24]) Fichter u. Latzko, dies. Journ. [2] 74, 331 (1906); Ziegler, Crößmann, Kleiner u. Schäfer, Ann. Chem. 473, 1 u. zw. 27 (1929). Auch die von Ruhemann, Journ. Chem. Soc. 97, 459 (1910) als β-Benzylzimtsäure beschriebene Substanz vom gleichen Schmelzpunkt dürfte β-Phenyl-β-benzal-propionsäure gewesen sein.

[25]) Fichter u. Latzko, a. a. O. Da β-Benzylzimtsäure aus der (allylisomeren) β-Phenyl-β-benzal-zimtsäure bei energischem Kochen mit Lauge entsteht, ist die Annahme unerlaubt, daß der obige ungesättigte Ester sich von der β-Benzylzimtsäure ableite und bei der Verseifung Allylverschiebung eingetreten sei.

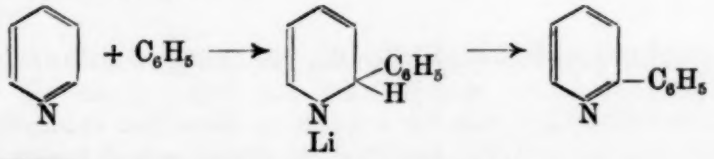
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin

Über die Alkylierung von Azomethinverbindungen

Von **Ernst Bergmann** und **Walter Rosenthal**

(Eingegangen am 2. November 1932)

I. Die Alkylierung der aromatischen Heterocyclen Pyridin, Chinolin, Isochinolin und Acridin war bis vor kurzem eine praktisch fast unlösbare Aufgabe. Freund und seine Mitarbeiter[1]) haben zwar festgestellt, daß Chinolin-, Isochinolin- und Acridin-jodalkylate mit Grignardschen Verbindungen 1,2-Dialkyl-1,2-dihydro-chinoline und -isochinoline bzw. 9,10-Dialkyl-9,10-dihydro-acridine liefern[2]), aber erstens erhält man so nur Dihydroderivate, die nicht in die aromatischen Systeme umgewandelt werden können, zweitens ist die Methode auf das Pyridin nicht anwendbar. Neuerdings ist von Ziegler und Zeiser[3]) sowie von Bergmann, Blum-Bergmann und Christiani[4]) in der Einwirkung von lithiumorganischen Verbindungen auf die genannten Heterocylen ein Alkylierungsverfahren gefunden worden, das entweder spontan oder auf einem einfach zu begehenden Umweg alkylierte aromatische Systeme liefert, z. B.



[1]) Ber. **37**, 4666 (1904); **42**, 1101 (1909).

[2]) Wir selbst haben gefunden, daß sich z. B. Isochinolinjodmethylat durch das billigere Isochinolin-methosulfat bei diesen Synthesen ersetzen läßt, wenn man zugleich den Äther der verwendeten Grignardlösung — wir benutzten Phenylmagnesiumbromid — durch Benzol ersetzt und so die Reaktionstemperatur erhöht.

[3]) Ber. **63**, 1847 (1930); Ann. Chem. **485**, 174 (1931).

[4]) Ann. Chem. **483**, 80 (1930).

Wir haben versucht, die immerhin nicht ganz einfach zugänglichen Lithiumalkyle durch Magnesiumdialkyle zu ersetzen, die ja durch Zusatz von Dioxan zu Grignardlösungen in verwendungsfähigem Zustand gewonnen werden können.[5]) Dabei haben wir im Gegensatz zu einer allgemein verbreiteten Meinung festgestellt, daß Isochinolin schon durch Phenylmagnesiumbromid[6]) in 1-Phenyl-1,2-dihydro-isochinolin übergeführt[7]) wird, während sich Pyridin unter normalen Bedingungen beispielsweise gegen Propyl-magnesiumbromid völlig reaktionsträge verhielt — daß aber Benzyl-magnesiumchlorid entgegen allen Erwartungen sich sehr glatt mit Pyridin, Chinolin, Isochinolin und Acridin umsetzt — Zusatz von Dioxan, also Verwendung des halogenfreien Magnesium-dibenzyls, erhöht hier die Ausbeute —, was um so günstiger ist, als unter allen lithiumorganischen Verbindungen gerade Benzyl-lithium nur außerordentlich schwer zugänglich[8]) ist.

Acridin gab mit Benzylmagnesiumchlorid 9,10-Dihydro-9-benzyl-acridin (I), Isochinolin 1,2-Dihydro-1-benzyl-isochinolin (II), das Isomere des längst bekannten[9]) 3,4-Dihydro-1-benzyl-isochinolins; in beiden Fällen entstand nebenher durch spontane Dehydrierung[3]) die entsprechende Benzyl-verbindung, 9-Benzyl-acridin bzw. 1-Benzyl-isochinolin. Aus Pyridin wurde, den Erfahrungen Zieglers entsprechend, direkt 2-Benzyl-pyridin erhalten (III); doch halten wir es für möglich, daß außerdem auch Benzylierung der 4-Stellung eingetreten ist. Beim Chinolin jedenfalls konnten wir — wenn auch nicht in allen Versuchen — neben dem 2-Benzylchinolin (IV) auch die 4-Verbindung (V) als Pikrat fassen und außerdem 2,4-Diben-

---

[5]) Schlenk u. Schlenk, Ber. **62**, 920 (1929); Schlenk jun., Ber. **64**, 734 (1931).

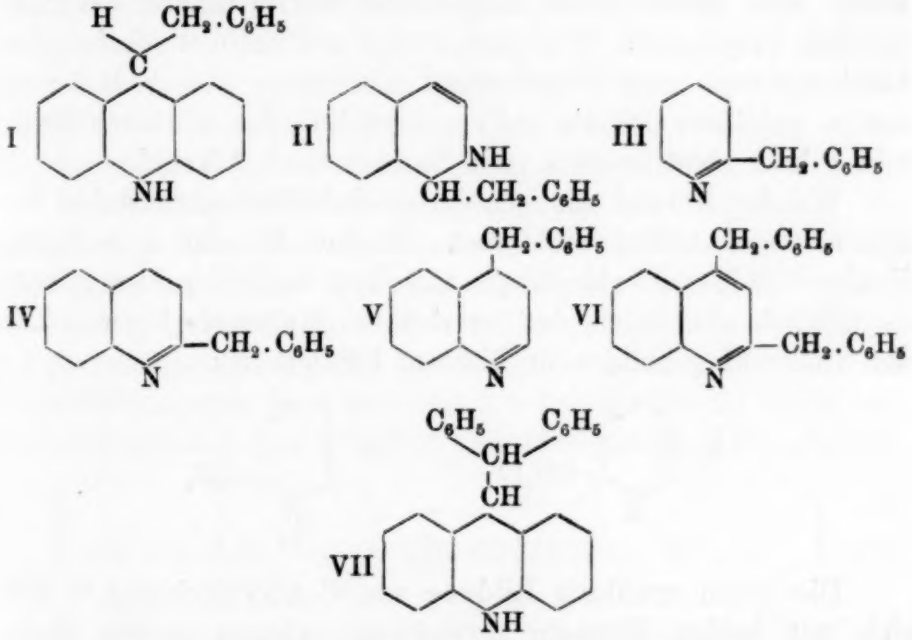
[6]) Die Feststellung von Bergstrom u. Mc Allister, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2845 (1930), daß Pyridin, Chinolin und Isochinolin mit ätherischen Grignardlösungen erst bei 150—160° im Autoklaven reagieren, trifft somit nicht in allen Fällen zu.

[7]) Bereits von Bergmann, Blum-Bergmann u. Christiani[4]) ist übrigens festgestellt worden, daß Phenylmagnesiumbromid mit Acridin 9-Phenylacridin liefert.

[8]) Vgl. Ziegler u. Dersch, Ber. **64**, 448 (1931).

[9]) Pictet u. Kay, Ber. **42**, 1977 (1909); Decker, Kropp, Hoyer u. Becker, Ann. Chem. **395**, 305 (1915).

zylchinolin (VI), dessen Bildung durch folgende Reaktionsreihe zu deuten ist: Primär entsteht durch Anlagerung von Benzylmagnesiumchlorid und Dehydrierung aus Chinolin 2-Benzylchinolin (IV), das neuerdings von der Magnesiumverbindung in 4-Stellung erfaßt wird[10]); das gebildete Kondensationsprodukt dehydriert sich wiederum zu VI.



Es hat uns interessiert, auch das Verhalten natriumorganischer Verbindungen gegen die Heterocyclen kennen zu lernen. Überraschenderweise addierte sich Diphenylmethylnatrium nur an Acridin — nicht an Pyridin, Chinolin und Isochinolin — und lieferte das 9-Benzhydryl-9,10-dihydro-acridin (VII).

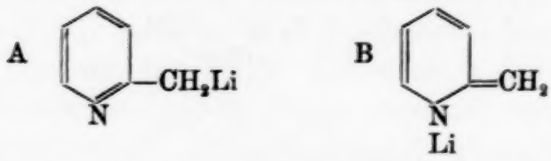
Diese Verbindung und das 9-Benzyl-9,10-dihydro-acridin (I) waren übrigens die einzigen Derivate des Dihydroacridins bei unseren Versuchen, die sich mit dem von Ziegler[3]) vorgeschlagenen Quecksilberoxyd nicht dehydrieren ließen. Das hängt sicher damit zusammen, daß in diesen beiden Verbindungen die Alkylreste nicht aromatisch sind; denn 9-Naphthyl-, 9-p-Anisyl-, 9-o-Tolyl- und 9-m-Tolyl-9,10-dihydroacridin ließen sich so glatt dehydrieren.

II. Die Einwirkung von Lithiumalkylen auf heterocyclische Basen erlaubt noch in einer anderen Weise Alkylierungen

[10]) Daß Alkylierung bei diesen Versuchen nicht zweimal am gleichen Kohlenstoffatom einsetzt, entspricht der Erfahrung.[3])[4])

als durch die Addition an die Azomethindoppelbindung. α- (und sicher auch γ)-alkylsubstituierte Pyridine und Chinoline und ebenso 1-alkylierte Isochinoline und 9-alkylierte Acridine erleiden, wie Ziegler und Zeiser[3]) gezeigt haben, Substitution eines Wasserstoffatoms durch Lithium, das seinerseits mittels Alkylhalogeniden glatt durch die betreffenden Alkylreste ersetzt wird. Wir haben diese Möglichkeit zur Synthese des rac. Coniins ausgenutzt: Wir ließen auf α-Picolin nacheinander Lithiumphenyl und Äthylbromid einwirken und reduzierten das so gebildete Conyrin (α-Propylpyridin), das wir auch durch sein Pikrat identifizierten, mit Natrium und Alkohol.

Welche Formel die erwähnten Substitutionsprodukte besitzen, stand bisher nicht fest. Möglich ist, daß es sich um Kohlenstoff-Metallverbindungen vom Typ des Lithiumbenzyls (A) — möglich aber auch, daß es sich um tautomere Formen mit am Stickstoff gebundenem Lithium handelt (B):



Die schon erwähnte Bildung von C-Alkylderivaten[11]) läßt sich mit beiden Formeln vereinbaren, ebenso unsere Beobachtung, daß das Lithiumsubstitutionsprodukt des α-Picolins mit Benzoylchlorid das α-Phenacylpyridin liefert (VIII), das schon Scheuing und Winterhalder[12]) durch Hydratisierung des α-Phenäthinyl-pyridins dargestellt haben, und daß die Einwirkung von Benzaldehyd das Phenyl-pyridomethyl-carbinol (IX) liefert.[12a]) Denn sogar die letztere Umsetzung kann von der Verbindung B erwartet werden, da ja auch die analog konstituierten

---

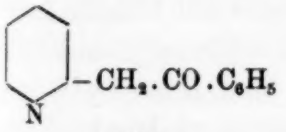
[11]) Vgl. Bergstrom, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1846, 3027, 4065 (1931). Die von diesem Forscher geschilderten Versuche, α-Picolin, Lutidin und 2,4,6-Trimethylpyridin über ihre Alkaliderivate zu alkylieren, sind unseres Erachtens nur deshalb negativ verlaufen, weil das Arbeiten in flüssigem Ammoniak die Reaktionstemperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit zu sehr erniedrigt.

[12]) Ann. Chem. 473, 126 (1930).

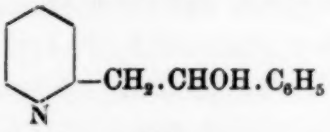
[12a]) Diese Substanz ist auf anderem Wege bereits von Löffler und Grunert, Ber. 40, 1342 (1807), dargestellt worden. Vgl. auch Scheuing u. Winterhalder, a. a. O.

Enolate sich mit Benzaldehyd umsetzen. Allerdings sind unseres Wissens auf diesem Wege nur sehr selten Carbinole erhalten worden; gewöhnlich entstehen direkt die entsprechenden Benzalverbindungen.[13]) Beweisender für Formel A scheint uns schon die Tatsache zu sein, daß nach Ziegler auch Benzophenon sich analog mit „Picolyl-lithium" kondensiert — denn Enolate lassen sich mit aromatischen Ketonen normalerweise nicht kondensieren.[14]) Als weiteres Argument kommt hinzu, daß die Formel A die — gewöhnlich gelbe bis braune — Farbe der fraglichen Lithiumverbindungen gut erklärt, während Verbindungen des Typus B kaum farbig sein dürften.

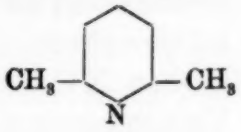
Durch folgende Überlegung glauben wir zugunsten der metallorganischen Formel A entscheiden zu können: Das 2,6-Lutidin (X) kann, wenn Formel B zutrifft, nur eine Mono-lithiumverbindung geben (XI), die von Benzylchlorid in 2-Methyl-6-β-phenäthyl-pyridin (XII) übergeführt werden würde. Gemäß Formel A hingegen *kann* sich vom 2,6-Lutidin (X) ein Dilithiumderivat (XIII) bzw. das 2,6-Di-β-phenäthylpyridin (XIV) ableiten.



VIII

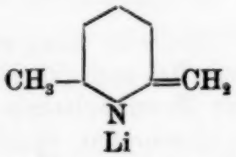


IX

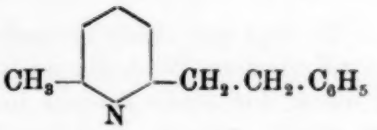


X

XI

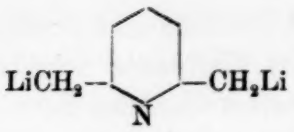


XII

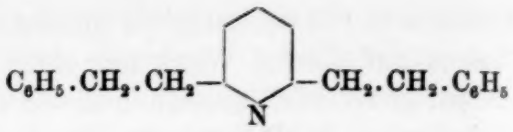


[13]) Daß primär Oxyverbindungen entstehen können, ist jedoch — insbesondere aus den Arbeiten über die Perkinsche Synthese — bekannt. Vgl. z. B. Riedel u. Straube, Ann. Chem. **367**, 40 (1909); Braun, Monatsh. **17**, 210 (1896) und neuerdings E. Müller, Ann. Chem. **491**, 251 (1931).

[14]) Nur vom Malonitril ist bekannt, daß es mit aromatischen Ketonen gut kondensierbar ist; Schenck u. Finken, Ann. Chem. **462**, 267 (1928). Über die Versuche zur Umsetzung von Benzophenon mit Malonester, Phenylessigester oder Benzylcyanid und Natriumäthylat vgl. Stobbe u. Heun, Ber. **34**, 1957 (1901); Stobbe u. Zeitschel, Ber. **34**, 1963 (1901). Hingegen tritt mit Bernsteinsäurediäthylester und seinen Derivaten Kondensation ein. Stobbe u. Mitarbeiter, Ann. Chem. **282**, 318 (1894); **308**, 89 (1899); Ber. **28**, 3193 (1895); **38**, 3679 (1905); **39**, 1070 (1906).



XIII



XIV

Letzteres ist der Fall. Die Analyse des erhaltenen Öls und die des Pikrats stimmten gut auf die Formel XIV eines Dehydronor-lobelans, das erst kürzlich in einer Patentschrift der Firma Boehringer[15]) Erwähnung gefunden hat. Es mag abschließend noch erwähnt werden, daß schon bei der Einwirkung von 1 Mol. Lithiumphenyl und 1 Mol. Benzylchlorid auf Lutidin (X) — neben unverändertem Ausgangsmaterial — die Verbindung XIV erhalten werden konnte.

III. Wir haben schließlich zum Vergleich noch einige offenkettige Azomethinverbindungen auf ihr Verhalten gegen metallorganische Substanzen geprüft: Da Benzalanilin sich bereits mit Grignardschen Verbindungen glatt umsetzt[16]), kann die Einwirkung von Lithiumalkylen nichts Neues bieten. Bemerkenswert ist hingegen, daß Benzophenonanil mit ätherischem Lithiumphenyl sehr glatt das Phenyl-o-diphenylyl-anilinomethan (XV) liefert, das Gilman, Kirby und Kinney[17]) bei Verwendung von Phenylmagnesiumbromid erst durch 10stündiges Erhitzen in Äther-Toluol-Mischung auf 100° gewinnen konnten.

Es folgt aus dieser Beobachtung, daß wirklich das einzig reaktionsfähige System im Benzophenanil die 1,4-Stellung ist und daß nicht etwa nur durch das lange Kochen im Versuch der amerikanischen Autoren eine relativ geringe Reaktionsfähigkeit des genannten Systems ausgenutzt worden ist. Wenn es auch auf den ersten Blick überraschend erscheinen mag, daß eine Benzoldoppelbindung mit einer solchen einer offenen Kette ein konjugiertes aktives System bildet, so mußte man doch eigentlich auf solche Beobachtungen auf Grund der Tatsache gefaßt sein, daß z. B. im Styrol die Molekularrefraktion auf eine Konjugation zwischen der olefinischen Doppelbindung und dem ungesättigten System des Kerns hinweist. Möglicherweise ist übrigens auch die Reaktion zwischen asym. Diphenyläthylen und Mallinsäureanhydrid, die Th. Wagner-

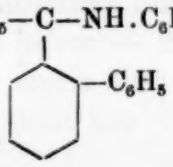
[15]) Chem. Zentralbl. **1930**, II, 308.

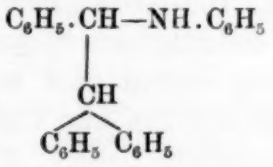
[16]) M. Busch, Ber. **37**, 2691 (1904). — Busch u. Rinck, Ber. 38, 1761 (1905).

[17]) Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2252 (1929). Vgl. Kohler u. Nygaard, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4128 (1930); Gilman u. Dickey, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4573 (1930).

Jauregg[18]) untersucht, aber noch nicht endgültig aufgeklärt hat, der oben erwähnten ganz ähnlich und bezieht die Kerndoppelbindung mit ein.[19])

Im Gegensatz zum Lithiumphenyl reagieren Grignardsche Verbindungen unter normalen Umständen mit Benzophenonanil nicht, nicht einmal das sonst sehr reaktionsfähige Benzylmagnesiumchlorid. Überraschender ist es schon, daß Diphenylmethylnatrium gleichfalls mit Benzophenonanil nicht reagiert, während es mit Benzalanilin leicht 1,1,2-Triphenyl-2-anilinoäthan (XVI) liefert. Aber schon oben haben wir betont, daß sich Diphenylmethylnatrium keineswegs den Lithiumalkylen analog verhält, was vermutlich auf den verschiedenen Zustand der metallorganischen Bindungen[20]) zurückgeht.

XV 

XVI 

Versuche

Isochinolinmethosulfat und Phenylmagnesiumbromid

Das Methosulfat wird durch langsames Eintropfen der berechneten Menge Dimethylsulfat in eine gut gekühlte ätherische Lösung von Isochinolin dargestellt. Das ausgeschiedene Produkt kann aus Alkohol mit Äther umgefällt werden. Es bildet nach dem Abpressen auf Ton ein farbloses Krystallpulver vom Schmp. 116°.

Eine aus 9,4 g Brombenzol hergestellte Grignardlösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Benzol aufgenommen und nach Zusatz von 5,1 g Isochinolin-methosulfat 3 Stunden gekocht. Bei der Zersetzung und Aufarbeitung resultierte ein Öl, das nach der Destillation ($Sdp._{22}$ 210°) krystallisierte und nach dem Anreiben mit Methylalkohol für sich und im Gemisch mit 1-Phenyl-2-methyl-1,2-dihydro-isochinolin bei 58° schmolz.

---

[18]) Ann. Chem. **491**, 1 (1931).

[19]) Vgl. die Versuche von Diels u. Alder, Ann. Chem. **450**, 237 (1926), sowie von Ingold u. Weaver, Journ. Chem. Soc. **127**, 378 (1925), mit Azodicarbonester, die zu ähnlichen Schlußfolgerungen führen.

[20]) Vgl. dazu K. Ziegler, Crößmann, Kleiner u. Schäfer, (Ann. Chem. **473**, 1 (1929).

Wir haben auch versucht, ob sich nicht Isochinolinchlorhydrat analog zu 1-Phenyl-1,2-dihydro-isochinolin umsetzen ließe. Das ist jedoch nicht der Fall. Wir konnten nur Isochinolin isolieren (Siedepunkt$_{12}$ 118°; Pikrat vom Schmp. 222°). Das Isochinolinchlorhydrat, das wir durch Einleiten von HCl-Gas in ätherische Isochinolinlösung darstellten und aus Alkohol umkrystallisierten, schmilzt bei 193°.

0,3548 g Subst.: 21,1 ccm n/10-$AgNO_3$.

C_9H_8NCl	Ber. HCl 22,0	Gef. HCl 21,7

Isochinolin und Phenylmagnesiumbromid

1,3 g Magnesium, 7,8 g Brombenzol und 5,2 g Isochinolin ergaben ein Öl, dessen Fraktionierung 3,6 g Isochinolin (Siedepunkt$_{20}$ 120°; Pikrat) und 2,8 g 1-Phenylisochinolin (Siedepunkt$_{20}$ 198—202°) lieferte. Die zweite Fraktion krystallisierte nach mehrtägigem Stehen mit Benzin — wobei offenbar Dehydrierung eintrat oder weiterging — und zeigte nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den richtigen Schmp. 90° des 1-Phenylisochinolins.

Bei einem zweiten Versuch, bei dem die Grignardlösung vor dem Zusatz der Base mit 15 ccm Dioxan versetzt wurde, erhielten wir 5 g rohes Phenyl-isochinolin.

Pyridin und Benzylmagnesiumchlorid

Die Grignardlösung aus 2,4 g Magnesium und 12,7 g Benzylchlorid wurde in einer Schlenkröhre zunächst mit 15 ccm Dioxan, dann mit 6,4 g Pyridin versetzt und 24 Stunden geschüttelt. Die Aufarbeitung und Fraktionierung lieferte nach ansehnlichen Mengen Vorlauf eine Fraktion vom konstanten Sdp.$_{20}$ 164°, die aus α-Benzylpyridin (III) bestand (1 g). Denn beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge Pikrinsäure fiel ein Niederschlag, der nach zweimaliger Krystallisation aus Propylalkohol (nicht vorher!) den Schmelzpunkt 139° und die Zusammensetzung des α-Benzylpyridinpikrats[21]) besaß.

0,1307 g Subst.: 0,2588 g CO_2, 0,0438 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_7N_4$	Ber. C 54,3	H 3,5
	Gef. „ 54,0	„ 3,8

[21]) Tschitschibabin, Chem. Zentralbl. 1901, II, 127.

In diesem Fall lieferte die Unterlassung des Dioxanzusatzes kein wesentlich schlechteres Resultat.

Chinolin und Benzylmagnesiumchlorid

Eine Grignardlösung aus 12,5 g Benzylchlorid und 2,43 g Magnesium wurde mit 15 ccm Dioxan, sodann mit 10,3 g Chinolin versetzt und 2 Tage geschüttelt. Bei der üblichen Aufarbeitung resultierten als Hauptfraktion 6,5 g eines gelben Öles vom Siedepunkt$_{16}$ 219—221°. Das daraus erhaltene Pikrat wurde aus Propylalkohol, dann aus Toluol umkrystallisiert und zeigte einen Schmelzpunkt von 151°. Es war der Analyse nach das α-Benzylchinolinpikrat.

0,1205 g Subst.: 0,2599 g CO_2, 0,0410 g H_2O.

$C_{22}H_{16}O_7N_4$	Ber. C 58,9	H 3,6
	Gef. „ 58,8	„ 3,8

Die gewöhnliche Grignardierung ergab nach dem Aufarbeiten bei der Destillation (20 mm) zunächst einen größeren Vorlauf von Toluol. Als Hauptfraktion destillierten 3 g eines bei 210—224° siedenden Öles. Es wurde mit Pikrinsäure angesetzt und das erhaltene Produkt vom Schmp. 148° (unscharf) aus Alkohol fraktioniert krystallisiert. Daraus wurden rein erhalten: 0,8 g des obigen Pikrats vom Schmp. 151° und 0,2 g eines bei 176° schmelzenden Pikrats, das zweifellos γ-Benzylchinolinpikrat war. Für dieses ist von Rabe und Pasternack als Schmp. 178° angegeben.[22])[23])

Bei weiterer Fraktionierung stieg der Siedepunkt zunächst kontinuierlich, bis bei 280—300° der letzte Anteil als dickflüssiges gelbbraunes Öl (1,4 g) überging. Aus diesem wurden 1,2 g eines Pikrats erhalten. Umkrystallisation aus Toluol ergab granatrote vielgestaltige Prismen, die bei 193° schmolzen und beim Trocknen zu einem braunen Pulver zerfielen. Unter dem Mikroskop zeigte sich, daß die Eigenfarbe der Substanz nur gelb war.[24]) Es lag 2,4-Dibenzyl-chinolinpikrat vor.

0,1189 g Subst.: 0,2725 g CO_2, 0,0425 g H_2O.

$C_{29}H_{22}O_7N_4$	Ber. C 62,8	H 4,0
	Gef. „ 62,5	„ 4,0

---

[22]) Ber. 46, 1029 (1912).

[23]) Bei einem Versuche konnten wir kein γ-Benzyl-chinolinpikrat isolieren.

[24]) Die Pikrate substituierter Chinoline sind gelb, die von substituierten 1,2-Dihydrochinolinen rot.

Isochinolin und Benzylmagnesiumchlorid

In derselben Weise wie im vorigen Versuch lieferte Magnesiumdibenzyl mit 10,3 g Isochinolin 11 g 1-Benzyl-1,2-dihydro-isochinolin, das ein bei 18 mm und 213—215° siedendes, an der Luft schnell rot werdendes Öl darstellte.

0,1550, 0,1645 g Subst.: 0,4939, 0,5260 g CO_2, 0,0928, 0,1016 g H_2O.

$C_{16}H_{15}N$	Ber. C 86,9	H 6,8
	Gef. „ 86,9, 87,2	„ 6,7, 6,9

Das Pikrat bildet, aus Toluol umkrystallisiert, prachtvolle Krystalle vom Schmp. 153°.

Ein ohne Zusatz von Dioxan ausgeführter gleicher Versuch lieferte nur 3,2 g eines ebenso siedenden Öles. Bei der Darstellung des Pikrats wurden jedoch neben den weichen Nadeln vom Schmp. 153° derbe grüngelbe Krystalle erhalten, die bei 176° schmolzen und der Analyse und dem Schmelzpunkt nach 1-Benzylisochinolinpikrat waren.[25])

0,1144 g Subst.: 0,2460 g CO_2, 0,0425 g H_2O.

$C_{22}H_{16}O_7N_4$	Ber. C 58,9	H 3,6
	Gef. „ 58,7	„ 4,2

Acridin und Benzylmagnesiumchlorid

Eine in der gleichen Weise angesetzte und mit 15,6 g Acridin zur Reaktion gebrachte Magnesiumdibenzyllösung ergab bei der Aufarbeitung ein gelbliches Pulver, das aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde. Zuerst kamen 4 g farblose Nadeln, die der Analyse nach 9-Benzyl-9,10-dihydro-acridin (I) waren.

0,1416, 0,0550 g Subst.: 0,4595, 0,1786 g CO_2, 0,0822, 0,0288 g H_2O.

$C_{20}H_{17}N$	Ber. C 88,6	H 6,3
	Gef. „ 88,5, 88,6	„ 6,5, 5,9

Beim Eindampfen der Mutterlauge krystallisierten prächtige, citronengelbe Prismen, die bei 173° schmolzen, demach also 9-Benzyl-acridin waren.[26])

---

[25]) Pictet u. Kay, Ber. 42, 1979 (1909).
[26]) Decker u. Hock, Ber. 37, 156 (1904).

Acridin und Diphenylmethylnatrium

Zu Diphenylmethylnatriumlösung aus 5 g Benzhydrolmethyläther wurden 4,1 g Acridin gegeben. Es trat Ausscheidung eines grünlichen Pulvers ein. Nach der Zersetzung mit Alkohol und Wasser schied sich zwischen den beiden Schichten ein weißes Pulver ab. Es wurde abfiltriert und die ätherische Lösung abgedampft. Aus dem Äther hinterblieben hellgelbe, durchsichtige Krystalle, die als Acridin identifiziert wurden, und ein hellgelbes Pulver, das durch Mischprobe als identisch erwiesen wurde mit dem in Äther unlöslichen Produkt. Die beiden Fraktionen wurden vereinigt (7 g) und nochmals aus Nitrobenzol und Acetophenon umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag schließlich bei 266° (VII).

0,1080 g Subst.: 0,3570 g CO_2, 0,0584 g H_2O.

$C_{26}H_{21}N$	Ber. C 89,9	H 6,1
	Gef. „ 90,1	„ 6,0

Synthese des Conyrins und rac. Coniins

In Lithiumphenyllösung aus 5,7 g Brombenzol und 1,5 g Lithiumschnitzel wurden 9,5 g α-Picolin gegeben. Nach dem Aufhören der Reaktion, bei der die Masse gelbbraun wurde, wurden 10 g Bromäthyl hinzugetan, wobei Kühlung erforderlich war. Nachdem in üblicher Weise aufgearbeitet war, resultierte nach einem größeren Vorlauf bis 100° und einem kleineren weiteren Vorlauf als Hauptprodukt eine bei 165—168° siedende wasserklare Flüssigkeit in einer Ausbeute von 10 g. Die Analyse zeigte das Vorliegen von Conyrin an.

0,2612 g Subst.: 0,7571 g CO_2, 0,2128 g H_2O.

$C_8H_{11}N$	Ber. C 79,3	H 9,1
	Gef. „ 79,0	„ 9,1

Das Pikrat krystallisierte aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmp. 65°.

Zur Überführung in Coniin wurden 6 g Conyrin mit 23 g Natrium in 460 g Alkohol am Rückflußkühler gekocht.[27]) Nach

[27]) Vgl. dazu Ladenburg, Ber. 19, 440 (1886); Ann. Chem. 247, 80 (1888); Engler u. Bauer, Ber. 24, 2536 (1891); Ber. 27, 1775 (1894).

dem Verschwinden des Natriums wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestilliert, die wäßrige Lösung ausgeäthert und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei zwischen 166 und 168° (bei 758 mm) 3,4 g einer wasserhellen Flüssigkeit von charakteristischem Coniingeruch übergingen. In die ätherische Lösung wurde Salzsäuregas eingeleitet und auf dem Wasserbad abgedampft und verschlossen stehengelassen. Nach 2 Wochen krystallisierte das hygroskopische Chlorhydrat. Es schmolz bei 205° und wurde durch Mischprobe mit einem Sammlungspräparat identifiziert.

Phenylpyridomethylcarbinol (IX)

Zu einer Lithiumphenyllösung aus 15,7 g Brombenzol wurden 8,4 g Picolin gesetzt. In die entstehende rotbraune Lösung, in der sich ein geringer gelbbrauner Niederschlag abschied, wurden nach 2 Stunden 9,6 g Benzaldehyd gegeben, wobei heftige Reaktion eintrat, so daß gekühlt werden mußte. Nach eintägigem Schütteln wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Beim Abdestillieren des Äthers krystallisierte ein Produkt, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzin in guter Ausbeute farblose Blättchen vom Schmp. 110° bildete.

0,1181 g Subst.: 0,3390 g CO_2, 0,0711 g H_2O. — 0,1177 g Subst.: 7,1 ccm N (21°, 780 mm).

$C_{13}H_{13}ON$	Ber. C 78,4	H 6,5	N 7,0
	Gef. „ 78,3	„ 6,7	„ 7,2

α-Phenacylpyridin (VIII)

Eine Lithiumphenyllösung aus $^1/_{10}$ Mol. Brombenzol wurde wie im vorangehenden Versuch zur Darstellung von Picolyllithium verwandt. Dann wurden langsam molare Mengen von Benzoylchlorid hinzugefügt. Die äußerst heftige Reaktion, die durch starke Kühlung gemäßigt wurde, führte zur Ausscheidung eines schweren gelbbraunen Niederschlags. Die mit Alkohol und Wasser aufgearbeitete Lösung ergab bei der Destillation einen großen Vorlauf; dann destillierte bei 18 mm zwischen 135—165° ein Produkt, das beim Erkalten sehr bald krystallisierte und durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Benzoesäure identifiziert wurde. Endlich ging zwischen 185 und 195°

(1,4 g) ein Produkt über, das krstallisierte und nach dem Abpressen und Waschen mit wenig Petroläther die bereits von Scheuing und Winterhalder beschriebenen citronengelben Nadeln des α-Phenacylpyridins darstellte (Schmp. 59°). Das Produkt zersetzte sich in ganz kurzer Zeit zu einer bräunlichen klebrigen Masse.

2,6-Di-β-phenäthylpyridin

Zu einer aus 7,5 g Lutidin und einer Lithiumphenyllösung (aus 6 g Brombenzol und 0,8 g Lithium) hergestellten Lutidinlithiumlösung wurden 11,3 g Benzylchlorid gesetzt, wobei heftige Reaktion erfolgte. Im üblichen Gang der Aufarbeitung ging das Produkt ziemlich kontinuierlich (im Vakuum von 20 mm) zwischen 140 und 280° über. Es wurden die zwischen 230 und 280° siedenden Anteile abgesondert und aus ihnen eine bei 230—240° konstant siedende Fraktion gewonnen. Die Analyse zeigte das Vorliegen von 2,6-Di-β-phenäthylpyridin an.

0,1358 g Subst.: 0,4362 g CO_2, 0,0892 g H_2O.

$C_{21}H_{21}N$	Ber. C 87,8	H 7,3
	Gef. „ 87,7	„ 7,4

Zur näheren Charakterisierung wurde aus der zwischen 230—280° siedenden Fraktion das Pikrat hergestellt. Aus dem so gewonnenen Präparat konnte durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol ein bei 137—138° scharf schmelzender, in langen viereckigen Prismen krystallisierender Körper gewonnen werden, der der obigen Base entsprach (außerdem wurden noch Nadeln und Blätter beobachtet, die etwas höher schmolzen, aber nicht rein isoliert werden konnten).

0,1161 g Subst.: 0,2666 g CO_2, 0,0505 g H_2O.

$C_{27}H_{24}O_7N_4$	Ber. C 60,9	H 4,5
	Gef. „ 62,6	„ 4,9

Phenyl-o-biphenylanilinomethan (XV)

7,9 g Brombenzol wurden in der Schlenkröhre mit 0,8 g Lithiumschnitzeln umgesetzt. Dann wurden 14,3 g Benzophenonanil zugesetzt. Im Gang der üblichen Aufarbeitung wurden 12,4 g krystallisiertes Produkt erhalten, das nach zwei-

maligem Umkrystallisieren aus Propylalkohol den Schmp. 144° zeigte.

Das Chlorhydrat, durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base erhalten, bildete Krystalle vom Schmp. 186°, wie ihn auch Gilman und Mitarbeiter angeben.[17])

1,1,2-Triphenyl-2-anilinoäthan (XVI)

Aus 5 g Benzhydrolmethyläther wurde mit Natriumpulver Diphenylmethylnatrium hergestellt. Dem wurden 4,1 g Benzalanilin zugesetzt und die Masse 12 Stunden sich selbst überlassen, wobei das Reaktionsprodukt in farblosen Krystallen ausfiel. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 7,5 g eines gut krystallisierten Rückstandes erhalten, der, aus Amylalkohol umkrystallisiert, den Schmp. 164—166° zeigte. Reine Ausbeute: 5,4 g.

0,1370 g Subst.: 0,4474 g CO_2, 0,0816 g H_2O.

$C_{26}H_{23}N$	Ber.	C 89,4	H 6,6
	Gef.	„ 89,1	„ 6,7

Dehydrierung von Dihydroacridinen

9-α-Naphthylacridin

1,5 g 9-Naphthyl-9,10-dihydroacridin wurden mit 2,2 g gefälltem Quecksilberoxyd in 30 ccm Alkohol 2 Stunden gekocht. Die siedend filtrierte Lösung schied beim Erkalten das gewünschte Produkt ab, welches abgesaugt und aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 242°.

0,0618 g Subst.: 0,2053 g CO_2, 0,0293 g H_2O.

$C_{23}H_{15}N$	Ber.	C 90,4	H 4,9
	Gef.	„ 90,6	„ 5,3

9-Anisylacridin

Diese Verbindung wurde dem 9-Naphthylacridin analog dargestellt. Aus Propylalkohol glitzernde Blätter vom Schmelzpunkt 213°.

0,0686 g Subst.: 0,2115 g CO_2, 0,0302 g H_2O.

$C_{20}H_{15}ON$	Ber.	C 84,2	H 5,3
	Gef.	„ 84,1	„ 4,9

9-o-Tolylacridin

Darstellung wie oben. Aus Amylalkohol herrliche gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 207°.

0,0682 g Subst.: 0,2138 g CO_2, 0,0340 g H_2O.

$C_{20}H_{15}N$	Ber. C 89,2	H 5,6
	Gef. „ 89,0	„ 5,6

9-m-Tolylacridin

Darstellung wie oben. Aus Propylalkohol prächtige Stäbe vom Schmp. 159—160°.

0,2319 g Subst.: 0,7610 g CO_2, 0,1138 g H_2O.

$C_{20}H_{15}N$	Ber. C 89,2	H 5,6
	Gef. „ 89,5	„ 5,5

Über die α-Brom-n-buttersäure

(I. Mitteilung)

Ihre Darstellung, Reinheit und Hydrolysiergeschwindigkeit

Von **R. Ahlberg**

Mit einer Figur

(Eingegangen am 21. September 1932)

Das mehrjährige Studium eines Derivates der n-Buttersäure hat dazu geführt, die α-Brom-n-buttersäure auf ihre Reinheit näher zu prüfen. Der erste Teil dieser Untersuchung ist schon veröffentlicht worden[1]) und enthält in Kürze folgendes:

Es wurde teils mit Präparaten gearbeitet, die aus einer von Schuchardt bezogenen „Acid. butyric. pur. norm." dargestellt worden waren, teils mit einem Präparate, das direkt von der Firma Schuchardt eingekauft und durch zweimal wiederholtes Vakuumdestillieren gereinigt worden war.

Die Prüfung auf Reinheit wurde mittels „kinetischer Analyse" ausgeführt. Die α-brombuttersauren Salze zerfallen nämlich in wäßriger Lösung nach der Gleichung

$$\text{I} \qquad \bar{O}CO.CHBr.C_2H_5 + H_2O = HOCO.CHOH.C_2H_5 + \bar{B}r\,.$$

Durch die nach der Formel gebildete freie Oxysäure wird ein Teil der Brombuttersäure in Freiheit gesetzt, was natürlich die Reaktionsgeschwindigkeit herabdrückt; wenn die Lösung aber genügend oft neutralisiert wird, kann die Hydrolyse als eine scheinbar monomolekular verlaufende Reaktion verfolgt werden. Die Menge von Base, die bei jeder Neutralisation verbraucht wird, gibt das Fortschreiten der Reaktion an. Die bei den Neutralisationen eintretende Volumenveränderung der Lösung und die bedeutenden Konzentrationsänderungen der

[1]) Svensk Kem. Tidskr. **43**, 69 (1931); Chem. Zentralbl. **1931**, II, 34.

verschiedenen Ionen üben keinen für die Untersuchung störenden Einfluß aus.

Wenn die angewandte Säure rein wäre, würde sich bei der kinetisch verfolgten Hydrolyse eine Konstante der Reaktion ergeben, wie etwa die Tab. 4—7 angibt. Es wurden aber ganz andere Resultate erhalten. Im Anfang der Reaktion wurde für jede Neutralisation viel mehr Bariumhydroxyd verbraucht als erwartet, und erst nach etwa 12 Stunden, wenn bei 25° gearbeitet wurde, wurden die der Reaktionsformel I entsprechenden normalen Quantitäten Base verbraucht. Dieses Verhältnis wird ersichtlich z. B. in der Tab. 1, die bei später ausgeführten Versuchen erhalten worden ist. Hier ist der Verbrauch von Base (in ccm etwa n/10-Bariumhydroxyd unter „*C*“ angeführt) während den ersten 600 Minuten fünfmal so groß als während den nächstfolgenden. Einzelheiten des Versuches und der Tabelle sind unten im experimentellen Teil zu finden.

Die Annahme, daß diese anfänglich scheinbar so große Reaktionsgeschwindigkeit die Folge einer Verunreinigung ist, die in neutraler Lösung viel schneller zerfällt als die brombuttersauren Salze, erwies sich als richtig. Diese unbeständige Verunreinigung ist ein einheitlicher Körper mit einer etwa 500mal größeren Zerfallsgeschwindigkeit als die des Hauptmaterials, was aus den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der beiden Reaktionen hervorgeht.

Bei dem von Schuchardt erhaltenen und dann gereinigten Präparat betrug die Verunreinigung 9%, und bei den verschiedenen Präparaten, die aus Schuchardtscher Buttersäure bereitet worden waren, etwa 5—7%, in Äquivalenten der bei dem Zerfall gebildeten Säure gerechnet.

Da die α-Brombuttersäure als eins der wichtigeren Präparate der organischen Chemie anzusehen ist, und da trotzdem nichts über die gefundene Verunreinigung früher veröffentlicht worden ist, lag der Schluß nahe, daß diese Verunreinigung sein Dasein einem Zufall zu verdanken hatte. Diese Auffassung schien auch durch folgendes bestätigt. Bei genauerem Studium der Arbeit von Senter[2]) wurde gefunden, daß das von ihm angewandte Präparat etwa 5% der erwähnten Verunreinigung

[2]) Journ. Chem. Soc. 95, 1831 (1909).

enthalten haben mußte[3]), anderseits konnte aber festgestellt werden, daß die von Holmberg[4]) benutzten Präparate nachweisbare Mengen davon nicht enthalten haben; dasselbe gilt auch für ein von Backer verwendetes Präparat.[5])

Die gefundene Verunreinigung der α-Brombuttersäure kann entweder bei der Synthese des Präparates durch eine Nebenreaktion[6]) aus den Buttersäuremolekülen gebildet werden, oder sie kann von Verunreinigungen der Buttersäure herrühren. Im ersten Falle müßten alle in derselben Weise bereiteten Präparate der α-Brombuttersäure sie enthalten, im zweiten Falle könnte eine reinere Buttersäure reine Brombuttersäure geben.

Nun hat zwar E. Fischer gefunden[7]), daß käufliche Gärungsbuttersäure und „ganz reine Normalbuttersäure" bei der Bromierung genau dasselbe Produkt geben; er hat aber keine genaue chemische Untersuchung der erhaltenen Präparate vorgenommen, und durch den Siedepunkt läßt sich die Verunreinigung nicht nachweisen.

Die Untersuchung wurde auf Grund obenstehender Überlegung in folgender Weise fortgesetzt.

1. Das Ausgangsmaterial, die Schuchardtsche „Acid. butyric. pur. norm." wurde mit einer Perlenkolonne rektifiziert, und eine Fraktion vom Sdp. 160—164° für eine neue Synthese benutzt. — Die so erhaltene Brombuttersäure war aber ungefähr ebenso wie die früheren Präparate verunreinigt.

2. Die angewandte Hell-Volhardsche Bromierungsmethode wurde in verschiedenen Einzelheiten variiert, aber erfolglos.

3. Die unreine Brombuttersäure wurde im Vakuum mit Kolonne fraktioniert. Auf diesem Wege konnte eine Anreicherung der Verunreinigung in der ersten Fraktion erreicht werden, die letzte war aber nicht frei davon.

Nachdem durch diese Versuche festgelegt worden war,

---

[3]) Die großen Schwankungen der Geschwindigkeitskonstante gestatten keine genauere Feststellung der Menge der Verunreinigung.

[4]) Ztschr. Physikal. Chem. **80**, 590 (1912); **84**, 451 (1913).

[5]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 182, 185 (1930).

[6]) Die Zerfallsreaktion der Verunreinigung hat die Geschwindigkeitskonstante $8 \cdot 10^{-3}$ bei 25°, während für die β-Brombuttersäure die Geschwindigkeitskonstante $k = 9 \cdot 10^{-3}$ bei 38° gefunden ist. Ber. **48**, 1262 (1915).

[7]) Ber. **33**, 2387 (1900).

daß mit dem angegebenen Ausgangsmaterial eine reine Brombuttersäure nicht direkt erhältlich ist, wurde folgende Methode für ihre Reinigung versucht.

4. Das unreine Präparat wurde mit Sodalösung bei Zimmertemperatur neutralisiert und während 3—4 Tagen sich selbst überlassen. Hierdurch wurde die Verunreinigung zerstört. Danach wurde sauer gemacht, die Säure mit Äther aufgenommen und destilliert. Das so erhaltene Produkt gab bei der kinetischen Analyse keine Andeutung einer Verunreinigung.

5. α-Brombuttersäure wurde aus „Buttersäure normal Kahlbaum" dargestellt. Es wurde ein Produkt erhalten, das frei von der fraglichen Verunreinigung war. Hierdurch war also festgelegt worden, daß das Nebenprodukt von Verunreinigungen des Ausgangsmaterials herrührt.

6. Von Kahlbaum bezogene „Acid. butyric. norm. depurat." („Buttersäure normal gereinigt") wurde mit verschiedenen Abänderungen der Bromierungsmethode in Brombuttersäure übergeführt. Alle Präparate hatten dieselbe Zerfallsgeschwindigkeit wie die unter „5" erhaltene.

7. Es wurde nun an den genannten Lieferanten der Buttersäure geschrieben und die erhaltenen Resultate angedeutet, um eine Erklärung zu finden. Von Kahlbaum wurde mitgeteilt, daß alle ihre Buttersäurepräparate nicht durch Gärung, sondern auf synthetischem Wege dargestellt werden. Von Schuchardt wurde dieselbe Antwort erhalten, doch wurde es für möglich gehalten, daß die für diese Untersuchung angewandte Buttersäure, die schon vor einigen Jahren geliefert war, eine Gärungsbuttersäure sei, weil früher Gärungsbuttersäure verkauft wurde. Von den gegenwärtig (Juli 1932) von Schuchardt geführten Präparaten wurden inzwischen Proben gesandt, und es zeigte sich tatsächlich, daß schon das billige Präparat „Acid. butyric. abs. normal" frei von der früher in anderen Präparaten gefundenen Verunreinigung war.

Hiernach bleibt nur die Möglichkeit übrig, daß die unbeständige Verunreinigung der α-Brombuttersäure nur dann auftritt, wenn als Ausgangsmaterial Gärungsbuttersäure angewandt wird.

8. Nachdem sich die Gärungsbuttersäure als Ausgangsmaterial weniger geeignet gezeigt hatte, galt es festzustellen,

ob die billigeren Präparate von synthetischer Buttersäure bei der Darstellung von Brombuttersäure als mit den reineren Buttersäurepräparaten gleichwertig gelten könnten. Zuverlässig läßt sich diese Frage beantworten durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts der aus verschiedenen Präparaten hergestellten Brombuttersäuren.

Gemäß der Darstellungsweise der synthetischen Buttersäure können nämlich nur Essigsäure und Capronsäure als wesentliche Verunreinigungen erwartet werden[8]) und in der Brombuttersäure somit Bromessigsäure, α-Bromcapronsäure und Dibrombuttersäure. Nach Perkin[9]) besitzt α-Brombuttersäure $D_{15}^{15} = 1{,}5723$, Monobromessigsäure $D_{50}^{50} = 1{,}9335$.

Die Dichtemessungen zeigen, daß ein weniger gereinigtes Präparat, wie die Kahlbaumsche „Buttersäure normal gereinigt" nur dann als genügend rein angesehen werden kann, wenn die Brombuttersäure zu Synthesen dienen soll, während für jedes genauere Studium der Brombuttersäure nur sorgfältig hergestellte Präparate aus reinster Buttersäure benutzt werden können.

9. Die mitgeteilten Versuche sind auch für folgende Schlußfolgerung ausgenutzt worden. Da die kinetischen Versuche bei zwei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, läßt sich daraus die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur bestimmen. Durch Vergleich der Tab. 4 mit 6 und 7 ergibt sich, daß zwischen 25—45° eine Temperaturerhöhung von 10° die Reaktionsgeschwindigkeit im Mittel 5,53 mal vervielfacht.

Durch Vergleich der von Senter[2]) bei 52,4° und von Simpson[11]) bei 70° ausgeführten Hydrolyseversuche kann geschlossen werden, daß auch zwischen diesen Temperaturgrenzen die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit die gleiche Größenordnung besitzt. Wegen des ausgeprägten „Ganges" in den Reaktionskonstanten dieser Versuche kann kein bestimmterer Wert angegeben werden.[12])

[8]) Vorausgesetzt, daß das synthetische Produkt von allen Verbindungen, die nicht Säuren waren, befreit worden ist (z. B. nach dem in dem Chem. Zentralbl. 1926, II, 292 angegebenen Verfahren).

[9]) Chem. Soc. London 65, 429 (1894).

[11]) Amer. chem. Soc. 40, 679 (1918).

[12]) So wurden während der ersten Viertelstunde des Versuches von Simpson 30% der vorhandenen Brombuttersäure hydrolysiert und

Diese Größe des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit ist für monomolekulare oder scheinbar monomolekulare Reaktionen nicht ungewöhnlich.[13]) Für synthetische Arbeiten ist sie aber von Interesse, weil bei bimolekularen Reaktionen der Temperaturkoeffizient gewöhnlich bedeutend niedriger ist.[13]) Bei einer Synthese mit Brombuttersäure als Ausgangsmaterial kann also eine Temperaturerhöhung die Ausbeute verschlechtern.

Obwohl das Hell-Volhardsche Bromierungsverfahren allgemein benutzt wird, wenn man α-bromsubstituierte Carbonsäuren braucht, habe ich im experimentellen Teil die Ausführung der Methode in Einzelheiten angegeben. Dies ist um so mehr berechtigt, als der Reinheitsgrad des obenerwähnten Präparates von Schuchardt und der des Präparates von Kahlbaum, bei der in Fußnote 4 erwähnten Untersuchung zeigten, daß diese Präparate kaum nach der Hell-Volhardschen Methode hergestellt sein dürften. Die Hell-Volhardsche Methode gibt nämlich in einer Ausbeute von mehr als 90% d. Th. eine Säure, die konstant siedet.

Beschreibung der Versuche

1—3. Es wurde früher gefunden, daß ein Präparat, das von Schuchardt unter der Bezeichnung „Acid. butyric. pur. norm." gekauft worden war, und das Äquivalentgewicht 85,0[10a]) hatte, nur unreine Brombuttersäuren ergab. Jene Buttersäure wurde nun mit einer Perlenkolonne redestilliert. Durch wiederholtes Fraktionieren wurden 34% der Säure als Vorlauf abgeschieden und 55% als Hauptfraktion aufgefangen. Von dieser Fraktion hatten die ersten Tropfen, die bei 160° übergingen,

während der letzten vier Viertelstunden im Mittel nur 5% der noch vorhandenen. — Für α-bromisobuttersaure Salze ist der Temperaturkoeffizient zwischen 35 und 25° von Simpson zu 4,75—3,12 bestimmt worden, je nachdem der Anfang oder das Ende der kinetischen Reihen verglichen werden.

[13]) Ztschr. physik. Chem. 67, 174 (1909).

[10a—t]) Um Raum zu sparen, sind im Texte durchgehend nur die Resultate der Äquivalentgewichtsbestimmungen angeführt worden, während die Daten bei der Ausführung auf der S. 292 unter den Bezeichnungen 10a bis 10t zusammengestellt sind. Alle Bestimmungen sind mit Phenolphthalein ausgeführt worden, und wenn es sich um Brombuttersäure handelte, wurde nicht allzu langsam gearbeitet.

das Äquivalentgewicht 85,5[10b]) und die letzten Kubikzentimeter mit dem Sdp. 164° das Äquivalentgewicht von 89,7.[10c]) Die ganze Fraktion hatte das Äquivalentgewicht 88,4[10d]) (ber. 88,1).

Mit diesem gereinigten Präparat als Ausgangsmaterial wurde aufs neue α-Brombuttersäure nach verschiedenen Arbeitsweisen hergestellt. Es wurde unter anderem a) genau nach dem auf S. 302—304 angegebenen Verfahren gearbeitet; oder mit geringen Abänderungen: b) es wurde die nach Formel II, S. 301, berechnete Menge Phosphor, und zwar gelber anstatt roter angewandt (15,5 g für 132 g Buttersäure), und die Brommenge entsprechend vermehrt (von 100 auf 146 ccm); c) das nach „a" oder „b" erhaltene Brombuttersäurebromid wurde in der Weise zersetzt, daß es portionenweise in heißes Wasser gegossen wurde.[14]) In allen Fällen wurde eine in ungefähr dem gleichen Grade (4,5—6%) verunreinigte Brombuttersäure erhalten, was durch kinetische Analyse festgestellt wurde. Sämtliche Präparate hatten bei verschiedenen Drucken Siedepunkte, die mit den im Beilstein angegebenen übereinstimmten.

Von sämtlichen kinetischen Analysen der Säurepräparate unter Punkt 1—3 sollen als Beispiele nur drei Tabellen angeführt werden, die aber so gewählt sind, daß sie gleichzeitig das Resultat der drei Punkte beleuchten.

Das Säurepräparat für Tab. 1 und 2 wurde nach der auf S. 302—304 angegebenen Methode dargestellt, doch mit folgenden Abweichungen. Es wurde gelber anstatt roter Phosphor angewandt; ferner wurde nach Beendigung der Reaktion zwischen Wasser und Säurebromid abgekühlt, die Reaktionsmasse mit Wasser gewaschen und dann in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des größten Teils des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Es gingen einige Vortropfen bei niedriger Temperatur über, wonach die Temperatur sehr schnell bis etwa 90—95° stieg. Schon bei 104° und 10 mm (also etwas zu früh) wurde die Vorlage gewechselt und ungefähr ein Drittel der Säure bis 107° bei 10 mm als „Fraktion I" aufgefangen. Nun wurde wieder die Vorlage gewechselt und die übrigen

[14]) Ber. **33**, 2387 (1900). Vgl. Beilstein IV. Aufl.

zwei Drittel der Säure unter 107—110° bei 10 mm und etwas erhöhter Geschwindigkeit überdestilliert, „Fraktion II".

Fraktion I hatte das Äquivalentgewicht 161,8 [10e]) und Fraktion II 166,4. [10f])

Mit einer 2 dm hohen Perlenkolonne wurde nun zuerst die Fraktion I redestilliert. Hierbei gingen bei 11 mm und 60—70° etwa 2 ccm (von 50 g Säure) über, wonach die Temperatur erst schnell auf 90° und dann langsamer auf 102° stieg. Hier begann die Substanz lebhafter überzugehen und nach 1 ccm wurde die Vorlage gewechselt. Mit dem Siedepunkt$_{11}$ 105—107° und konstanter Geschwindigkeit wurde nun alles überdestilliert. Die so gereinigte Fraktion I hatte das Äquivalentgewicht 164,7. [10g])

Ihr Gehalt an unbeständiger Verunreinigung wurde nach Tab. I bestimmt. Es wurde 0,0100 mol. Säure abgewogen, bei Zimmertemperatur mit etwa 25 ccm 0,4 n-Bariumhydroxydlösung genau neutralisiert, die Salzlösung in den Thermostaten bei 25,0° eingesetzt und die bei den Reaktionen gebildeten freien Säuren von Zeit zu Zeit aufs neue neutralisiert. Die so erhaltenen Daten sind in der Tab. I zusammengestellt. (Bezeichnungen und mathematische Behandlung sind vor der Tabelle angegeben.) Wie ersichtlich, war der Gesamtverbrauch an 0,1015 n-Bariumhydroxyd 95,01 ccm. Von dieser Menge wurden 5,50 ccm oder 5,8 % von den Zerfallsprodukten der Verunreinigung neutralisiert, was allerdings vielleicht damit nicht identisch ist, daß diese Verunreinigung 5,8 % der Säuremenge ausmachte, in Äquivalenten gerechnet. Der Kürze halber wird es aber so angegeben.

Die Fraktion II wurde mit derselben Perlenkolonne im Vakuum redestilliert. Hierbei wurde soweit wie möglich unter konstanter Wärmezufuhr die ganze Säuremenge mit gleichmäßiger, geringer Geschwindigkeit überdestilliert. [15]) Abgesehen von einigen bei 104,5—106° und 11 mm erhaltenen

[15]) Durch Verstärkung der Destillationsgeschwindigkeit kann der Siedepunkt unschwer ohne Änderung des von dem Manometer angegebenen Druckes um etwa 5° erhöht werden, wenn mit einem Abflußrohre von 5—6 mm inneren Durchmesser gearbeitet wird. Es wurde nämlich der Druck in der Vorlage und nicht im Destillierkolben gemessen.

Vortropfen konnte die ganze Säuremenge mit einer Temperatursteigerung von vielleicht 2° überdestilliert werden. Trotzdem wurde das Destillat in drei gleich großen Fraktionen aufgenommen, die mit IIa, IIb und IIc bezeichnet wurden.

IIa:	Sdp. 105—106° bei 11 mm	Äquivalentgewicht	166,2[10h])
IIb:	„ 107—106° „ 11 mm	„	166,7[10i])
IIc:	„ 111° bei 14 mm bis 110° bei 13 mm	„	168,0[10k])

Der Gehalt an Verunreinigung wurde in jeder Fraktion kinetisch bestimmt. Es wurde genau so wie bei Fraktion I (Tab. 1) gearbeitet. Die anwesende Verunreinigung verbrauchte folgende Mengen von 0,1012 n-Bariumhydroxydlösung:

IIa:	6,03 ccm	entsprechend	6,1%	Reaktionskonstante	$75 \cdot 10^{-4}$
IIb:	3,51 „	„	3,5%	„	$78 \cdot 10^{-4}$
IIc:	1,15 „	„	1,2%	„	$80 \cdot 10^{-4}$

Von den Versuchen verdient nur der der dritten Fraktion IIc in abgekürzter Tabelle angeführt zu werden (Tab. 2). Die hier vorhandene Menge von Verunreinigung ist nämlich so gering, daß das Resultat der Untersuchung weniger sicher erscheint. Die Tabelle gibt zugleich einen Aufschluß über die Genauigkeit der Analysenmethode.

Während Fraktion I 5,8% Verunreinigung enthielt, ist der Mittelwert der Fraktionen IIa—IIc 3,6%. Bei jeder Destillation reichert sich also die Verunreinigung in der ersten Fraktion an, ohne daß doch als letztes Destillat ein reines Präparat erhalten werden könnte.

Die Geschwindigkeitskonstante k_1 für den Zerfall der Verunreinigung in der Fraktion I ist etwa $73 \cdot 10^{-4}$ und steigt dann bei den Fraktionen IIa—IIc der Reihe nach an; das könnte allerdings auf „Analysenfehler" zurückzuführen sein.

Die Geschwindigkeitskonstante k_2 für die Hydrolyse des brombuttersauren Salzes nach Formel I zeigt in Tabelle 1 zu Anfang einen langsam sinkenden Wert, der dann aber wieder steigt. Dies wurde nur bei diesem einen Versuch gefunden. Bei allen anderen zeigt k_2 einen sinkenden Wert, wie z. B. aus der abgekürzten Tab. 3 ersichtlich ist. Die Säure für diese Tabelle wurde nach dem auf S. 302—304 angegebenen Verfahren dargestellt, jedoch mit der unter „c", S. 288, angegebenen Abänderung.

4. Unter Punkt 4—6 (S. 285) sind nur Säurepräparate erhalten worden, die von dem unbeständigen Begleitstoff frei waren. Die kinetischen Versuche verliefen auch im übrigen untereinander so ähnlich, daß sie nur so weit angeführt wurden, als sie gleichzeitig anderen Zwecken dienen.

5. α-Brombuttersäure aus „Buttersäure normal Kahlbaum" wurde nach dem auf S. 302—304 beschriebenen Verfahren dargestellt. Das Präparat hatte das Äquivalentgewicht 166,8[10l]) und einen Bromgehalt von 48,23[10m]) (ber. 47,86). Von den Zersetzungsversuchen ist einer, der bei 45,0° ausgeführt wurde, in Tab. 7 angeführt.

6. α-Brombuttersäure aus Kahlbaums „Buttersäure normal gereinigt". Hier wurden verschiedene Präparate, wie unter Punkt 1—3, S. 288, durch kleine Abänderungen in der Darstellungsmethode erhalten. In keinem konnte der unbeständige Begleitstoff nachgewiesen werden. Aus der Zahl der Versuche sind die Tabb. 4—6 angeführt worden, von denen 4 und 5 bei 25,0°, 6 dagegen bei 45,0° ausgeführt wurden. Bei allen drei Reihen wurde ein Säurepräparat benutzt, das nach der Methode S. 302—304 dargestellt worden war, und das Äquivalentgewicht 166,5[10n]) sowie den Bromgehalt 47,96[10p]) (ber. 47,86) hatte. Bei sämtlichen Präparaten konnten unmittelbar nach dem Lösen in Wasser Bromidionen nicht nachgewiesen werden.

Die neue Schuchardtsche „Acid. butyric. abs. norm." (garantiert synthetische Buttersäure, von Schuchardt nicht gereinigt) wurde mit Kolonne destilliert. Die Säure fing an, erst bei 163° überzugehen und von 109 g Säure wurden 10 g als erste Fraktion mit dem Sdp. 163—164° und 89 g als zweite Fraktion mit dem Sdp. 164° aufgenommen. In dem Destillierkolben und aus der Kolonne wurden 9 g gesammelt. Die erste Fraktion hatte das Äquivalentgewicht 89,6[10r]), die zweite 88,4[10s]) und der Rest (der doch von dem Kork etwas verunreinigt sein konnte), 89,6[10t]). Alle drei Portionen wurden zusammengeschlagen und daraus α-Brombuttersäure gemacht. In dem so erhaltenen Präparate konnte die unbeständige Verunreinigung nicht nachgewiesen werden.

Äquivalentgewichtsbestimmungen und Analyse

	Abgewogene Substanzmenge	Verbrauchte Menge Bariumhydroxyd		Gefundene Äquivalentgew.
10a)	0,1343 g	15,61 ccm	0,1012-n	85,0
10b)	0,1493	17,23	„	85,5
10c)	0,0705	7,78	„	89,7
10d)	0,1015, 0,1300 g	11,38, 14,56 ccm	„	88,3, 88,4
10e)	0,1424 g	8,70 ccm	„	161,8
10f)	0,1434	8,52	„	166,4
10g)	0,1740	10,44	„	164,7
10h)	0,1480	8,80	„	166,2
10i)	0,1950	11,56	„	166,7
10k)	0,1352	7,95	„	168,0
10l)	0,2118	12,47	„	166,8
10n)	0,2288, 0,2406 g	13,48, 14,20 ccm	„	166,6 166,4
10r)	0,1289, 0,1476	14,30, 16,37	0,1006-n	89,6 89,6
10s)	0,1138, 0,1453	12,78, 16,38	„	88,50, 88,2
	0,1080 g	12,11 ccm	0,1002-n	88,6
10t)	0,1247, 0,1063 g	13,87, 11,75 ccm	0,1006-n	89,4, 89,9

10m) 0,2574, 0,2910 g Säure verbrauchten nach Erhitzen mit Alkali 15,59, 17,68 ccm 0,0994 n-$AgNO_3$-Lösung. Bromgehalt: gef. 48,15, 48,30; ber. 47,86.

10p) 0,3003, 0,2694 g Säure verbrauchten nach Erhitzen mit Alkali 17,88, 15,78 ccm 0,0994 n-$AgNO_3$-Lösung. Bromgehalt: gef. 47,72, 48,20; ber. 47,86.

Die kinetischen Versuche sind folgendermaßen ausgeführt worden:

0,01 mol. Brombuttersäure wurden mit 0,4 normaler Bariumhydroxydlösung neutralisiert, wobei die Temperatur von etwa 18 auf etwa 23° stieg. Der Kolben mit der Salzlösung wurde dann bis zum oberen Teil des Halses in den Thermostaten eingesetzt. Die Temperatur war für die Versuche in den Tab. 1—5 25,0° C und für die der Tab. 6—7 45,0° C. — Nach etwa 20 Minuten wurde die warm gewordene Lösung, ohne sie aus dem Thermostaten herauszunehmen, mit n/10-Bariumhydroxyd genau neutralisiert. Je nach der Geschwindigkeit der Reaktion wurde nach kürzerer oder längerer Zeit die Lösung aufs neue mit derselben Bariumhydroxydlösung neutralisiert; wenn auf diese Weise eine Reihe von Bestimmungen gemacht worden waren, wurde die Reaktion auf dem Wasserbade zu Ende geführt, um den Gesamtverbrauch von Bariumhydroxyd bei vollständiger Hydrolyse zu bestimmen.

Um jeden „Gang" in den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen zu entdecken, sind die Werte von k_1 und k_2 immer aus je zwei aufeinanderfolgenden Bestimmungen berechnet worden, also z. B. k_2 nach der Formel

$$k_2 = \frac{1}{Z_{n+1} - Z_n} \cdot \ln \frac{(a_2 - x_2)_n}{(a_2 - x_2)_{n+1}},$$

wo Index n und $n+1$ der Ordnungsnummern je zwei aufeinanderfolgende Beobachtungen bezeichnen.

Die Tabellen wurden folgendermaßen aufgestellt:

Z: die Zeit in Minuten gerechnet, von der ersten Neutralisation nach dem Erwärmen bis zu der nebenstehenden Bestimmung;

z: die Zeit zwischen je zwei aufeinanderfolgende Bestimmungen $= Z_{n+1} - Z_n$;

C: die Menge 0,1012 oder 0,1015 n-Bariumhydroxydlösung, die für jede Bestimmung verbraucht wurden. — Die erste in Parenthesen angeführte Zahl gibt die Menge an, die während des Erwärmens verbraucht wurde. Die für $Z = \infty$ angeführte Zahl ist durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis Ende der Reaktion erhalten worden;

$a_2 - x_2$: die Menge von α-brombuttersaurem Salz, die bei der angegebenen Zeit noch vorhanden war, ausgedrückt in Kubikzentimetern 0,10 n-Bariumhydroxydlösung, die später nötig waren, um das noch vorhandene brombuttersaure Salz in neutrale Hydrolyseprodukte überzuführen. Die Zahlen sind erhalten durch Zusammenzählung der nach angegebener Zeit erhaltenen C-Werte;

k_2: die Reaktionskonstante der Hydrolyse. Die verschiedenen k_2-Werte sind von unten nur so weit nach oben in den Tabellen ausgerechnet, als keine größere Veränderung ihrer Werte auftrat (Tab. 1—3). — Aus den drei obersten erhaltenen k_2-Werten wurde dann berechnet, welche Größe C gehabt haben würde, wenn die Hydrolyse von Anfang an nach dieser Geschwindigkeitskonstante verlaufen wäre;

c_2: gibt die so gefundenen Zahlen an[16]);

[16]) In Wirklichkeit wurde der gefundene Wert von k_2 nicht unmittelbar angewandt. Er wurde erst in zwei Hinsichten korrigiert. Der Mittelwert der drei ersten Werte von k_2 — z. B. in Tab. 1: $174 \cdot 10^{-7}$ — kann nur für die Ablesungszeit 4327—7130 gültig sein, denn es ist ein deutlicher Gang in den k_2-Werten vorhanden, der in diesem Teil der Tabelle schätzungsweise zu etwa $^1/_2$% Verminderung angesetzt werden kann für jede 4 ccm verbrauchter Lauge. — Die nach Formel (I) bei der Reaktion gebildete freie Oxysäure setzt im Anfang des Versuches, wo nur wenig Oxysäure vorhanden ist, etwa die gleiche Menge α-Brombuttersäure in Freiheit. Nun kann hier die freie Brombuttersäure als beständig betrachtet werden, und die ersten k_2-Werte sind darum zu niedrig. In der Tab. 1 um etwa 2%. — Der angegebene Mittelwert $174 \cdot 10^{-7}$ ist darum insgesamt um 3% zu $179 \cdot 10^{-7}$ vergrößert worden, und erst dann für Berechnung der Menge Base angewandt, die während des ersten Teils der Tabelle von der Reaktion Formel (I) verbraucht wurde. — Diese Korrektionen sind natürlich nur ungefähre und z. B. für die Zeit 587—1452 auf 2,5% vermindert. — Die zweite Korrektion setzt voraus, daß die Oxysäure nicht wesentlich schwächer ist als die Brombuttersäure. — Ein Vergleich der Tab. 4 und 5 bestätigt die Richtigkeit dieser Korrektion.

c_1: $(= C - c_2)$ die bei dem Zerfalle der Verunreinigung verbrauchte Menge Bariumhydroxyd;

$a_1 - x_1$: in derselben Weise wie $a_2 - x_2$ erhalten $\left(= \sum_{t=t}^{t=\infty} c_1\right)$; gibt die in der Lösung bei angegebener Zeit noch vorhandene Menge unzerlegter Verunreinigung an, in ccm 0,10 n-Bariumhydroxydlösung gemessen;

k_1: die Geschwindigkeitskonstante des monomolekular verlaufenden Zerfalls der Verunreinigung.

Über jeder Tabelle sind angegeben worden:

n: die Normalität der angewandten Bariumhydroxydlösung;

$\frac{n}{1000} \cdot (a_1 + a_2)$: die Anzahl g-äquivalente Bariumhydroxyd, die für die Neutralisation aller bei dem Versuche gebildete Säuren verbraucht wurde (also auch während des Erwärmens auf die Versuchstemperatur);

m: das Äquivalentgewicht des Säurepräparats;

$\frac{g}{m}$: die bei dem Versuch angewandte g-äquivalente Säure.

Vgl. folgende Tab. 1—7.

Die in Säuremustern unter 1—3 (S. 284) enthaltene Begleitsubstanz ist durch ihre große Zerfallsgeschwindigkeit gekennzeichnet. Da sie nur als Verunreinigung ein Interesse verdient, und durch geeignete Wahl des Ausgangsmaterials vermieden werden kann, ist kein Versuch gemacht worden, ihre Zusammensetzung genauer festzustellen. Versuche in dieser Richtung scheinen auch ziemlich aussichtslos zu sein, denn die genannte Verunreinigung ist in jenen Präparaten wahrscheinlich nicht als einzige vorhanden. Das Äquivalentgewicht des unreinen Säurepräparates wurde im allgemeinen zu niedrig gefunden; es kann aber auch zu hoch liegen, wie bei der gereinigten Schuchardtschen Brombuttersäure, deren Äquivalentgewicht zu 169,5 anstatt 167 gefunden wurde.[1]) Die Verunreinigung zerfällt in neutraler Lösung monomolekular unter Säurebildung, aber möglicherweise auch noch in anderer Weise. Wie viele neue Säureäquivalente von jedem Äquivalent Verunreinigung gebildet wird, ist also nicht bekannt. In dem destillierten Säurepräparat ist die Begleitsubstanz unbegrenzt lange haltbar; ihre Menge wurde unverändert gefunden in einem Falle, wo nach mehr als einem Jahre die Analyse wiederholt wurde.

Tabelle 1

$t = 25{,}0°$. $\frac{n}{1000}(a_1 + a_2) = \frac{0{,}1015}{1000}(5{,}51 + 89{,}50) = 0{,}00965$;

$$\frac{g}{m} = \frac{1{,}6655}{164{,}7} = 0{,}0101.$$

Z[17])	C	c_1	c_2	x	$a_1 - x_1$	$a_2 - x_2$	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^7$
	(0,87)	(0,84)	(0,03)		(5,51)	(89,50)		
0	0,70	0,67	0,03	20,0	4,67		77	
20,0	0,53	0,50	0,03	17,8	4,00		75	
37,8	0,47	0,44	0,03	18,4	3,50		73	
56,2	0,64	0,59	0,05	30,7	3,06		70	
86,9	0,48	0,44	0,04	26,3	2,47		75	
113,2	0,54	0,48	0,06	37,7	2,03		72	
150,9	0,48	0,41	0,07	43,0	1,55		71	
193,9	0,61	0,49	0,12	76,2	1,14		74	
270,1	0,52	0,35	0,17	104,5	0,65		74	
374,6	0,59	0,25	0,34	213,0	0,30			
587,6	1,42	0,05	1,37	864	0,05			
1452	4,26			2875	0,00	87,16		174
4327	3,96			2803		82,90		175
7130	3,89			2928		78,94		173
10058	0,75			585		75,05		172
10643	2,89			2326		74,30		171
12969	3,28			2750		71,41		171
15719	3,34			2956		68,13		170
18675	3,11			2915		64,79		169
21590	2,93			2867		61,68		170
24457	2,87			2991		58,75		167
27448	2,79			3051		55,88		168
30499	4,81			5643		53,09		168
36142	2,32			2892		48,28		170
39030	4,38			5945		45,96		169
44979	1,91			2761		41,58		170
47740	6,11			9784		39,67		171
57524	1,74			3095		33,56		172
60619	31,82			∞		31,82		
∞						0,00		
						Mittelwert:	73	171

[17]) Die Zeit in Minuten anzugeben, ist für den Zerfall der brombuttersauren Salze unzweckmäßig, wird aber durch den schnellen Zerfall der Verunreinigung hervorgerufen.

Tabelle 2

$t = 25{,}0^0$. $\frac{n}{1000}(a_1 + a_2) = \frac{0{,}1012}{1000}(1{,}15 + 95{,}82) = 0{,}00981$;

$\frac{g}{m} = \frac{1{,}6852}{168{,}0} = 0{,}0100$.

Z	C	c_1	c_2	x	$a_1 - x_1$	$a_2 - x_2$	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^7$
	(0,13)	(0,10)	(0,03)		(1,15)	(95,82)		
0	0,24	0,20	0,04	23	1,05		92	
23	0,28	0,22	0,06	32	0,85		94	
55	0,23	0,16	0,07	37	0,63		79	
92	0,19	0,11	0,08	44	0,47		61	
136	0,25	0,14	0,11	61	0,3		81	
197	0,31	0,12	0,19	108	0,22		73	
305	0,17	0,04	0,13	71	0,10		(72)	
376	0,49	0,04	0,45	251	0,06			
627	1,60	0,02	1,58	895	0,02			
1522	2,30	0,00	2,30	1325	0,00	93,08		189
2847	2,44			1470		90,78		185
4317	2,45			1505		88,34		187
5822						85,89		
						Mittelwert:	80	

Tabelle 3

z	—	15,18[18])	1330	1448	1522	1410	1445	1693	2832
$a_2 - x_2$	95,82	95,12	88,39	86,31	84,10	81,83	79,78	77,71	75,38
$k_2 \cdot 10^7$	—	—	179	179	180	180	182	179	179

x	1494	.....	2890	1205	3090	1365	2995	4295
$a_2 - x_2$	71,66	69,80 ...	42,77	40,72	39,90	37,90	37,03	35,24	32,85
$k_2 \cdot 10^7$	176		170	169	166	170	165	164	

8. Im letzten Stadium der Untersuchung war die Frage noch von Interesse, ob die billigere Kahlbaumsche „Buttersäure gereinigt“ auch nicht etwa andere Verunreinigungen ent-

[18]) Die Zeit von 1518 Minuten ist eine Summe von 9 Zeitintervallen, unter denen insgesamt 4,33 ccm Base von der Verunreinigung und 2,40 ccm von der Hauptsubstanz verbraucht wurden.

Tabelle 4

$t = 25{,}0°$.

$$\frac{n}{1000} \cdot a = \frac{0{,}1015}{1000} \cdot 98{,}43 = 0{,}0100.$$

$$\frac{g}{m} = \frac{1{,}680}{166{,}5} = 0{,}0101.$$

x	C	$a_2 - x_2$	$k_2 \cdot 10^7$
0	(0,04)		
		98,39	
583	1,03		180
		97,36	
872	1,54		183
		95,82	
2867	4,70		175
		91,12	
2805	4,34		174
		86,78	
2926	4,30		174
		82,48	
2918	3,97		169
		78,51	
2754	3,59		170
		74,92	
11728[19])	13,37		168
		61,55	
11600	10,87		168
		50,68	
18480	13,51		168
		37,17	
17275	9,33		168
		27,84	
∞	27,84		

Tabelle 5

$t = 25{,}0°$.

$$\frac{n}{1000} \cdot a = \frac{0{,}1015}{1000} \cdot 98{,}54 = 0{,}0100.$$

$$\frac{g}{m} = \frac{1{,}690}{166{,}5} = 0{,}01015.$$

x	C	$a_2 - x_2$	$k_2 \cdot 10^7$
0	(0,04)		
		98,50	
831	1,49		183
		97,01	
612	1,10		187
		95,91	
755	1,32		183
		94,59	
687	1,18		183
		93,41	
745	1,24		179
		92,17	
635	1,04		179
		91,13	
861	1,37		176
		89,76	
637	1,03		181
		88,73	
2924[19])	4,34		172
		84,39	
2817	3,97		171
		80,42	
2815	3,79		171
		76,63	
∞	76,63		

hielt, die in die Brombuttersäure übergingen. Es wurden darum die beiden Versuche 6 und 7 weiter als die anderen verfolgt. Soweit die Tab. 6 und 7 es zeigen können, besitzen die beiden zugehörigen Substanzen (6: Säure aus „Buttersäure normal gereinigt"; 7: Säure aus „Buttersäure normal ‚Kahlbaum'") denselben Reinheitsgrad. Jedenfalls kann nicht gesagt werden, welche die reinere ist; auch Äquivalentgewicht und Bromgehalt sind gleich.

Aus dem Vergleich der Zahlen über den Tab. 4—7 geht hervor, daß innerhalb der Versuchsfehler für jedes Äquivalent Brombuttersäure (g/m) bei der Hydrolyse genau ein Äquivalent neue Säure ($a.n/1000$) gebildet wurde. Die bezüglichen Präparate sollten somit nur Produkte enthalten, die in neutraler Lösung unter Säureabspaltung zerfallen.

[19]) Von hier ab sind die Angaben durch Zusammenführen von vier Beobachtungen gebildet.

Tabelle 6

$t = 45{,}0°$.

$$\frac{n}{1000} \cdot a = \frac{0{,}1015}{1000} \cdot 100{,}07 = 0{,}01016.$$

$$\frac{g}{m} = \frac{1{,}682}{166{,}5} = 0{,}01010.$$

z	C	$a_2 - x_2$	$k_2 \cdot 10^6$
		(100,07)	
0	(1,05)	99,02	
86,5	4,38	94,64	523
94,5	4,60	90,04	525
100	4,60	85,44	525
95,5	4,17	81,27	524
90,5	3,81	77,46	531
81,5	3,23	74,23	516
100,5	3,90	70,33	539
664	19,95	50,38	(502)
176	4,40	45,98	519
217	4,88	41,10	517
225	4,53	36,57	519
188	3,31	33,26	505
675	9,56	23,70	502
338	3,69	20,01	501
233	2,21	17,80	502
908	6,35	11,45	486
664	3,11	8,34	477
834	2,68	5,66	465
∞	5,66		

Tabelle 7

$t = 45{,}0°$.

$$\frac{n}{1000} \cdot a = \frac{0{,}1015}{1000} \cdot 99{,}76 = 01013.$$

$$\frac{g}{m} = \frac{1{,}676}{166{,}8} = 0{,}01005.$$

z	C	$a_2 - x_2$	$k_2 \cdot 10^6$
		(99,76)	
0	(1,09)	98,67	
87,5	4,52	94,15	536
93,5	4,56	89,59	534
95	4,34	85,25	523
100,5	4,41	80,84	528
83,5	3,50	77,34	530
86	3,38	73,96	519
102,5	3,84	70,12	520
665	20,03	50,09	(506)
176	4,35	45,74	516
213	4,70	41,04	509
229	4,51	36,53	508
185	3,36	33,17	521
680	9,64	23,53	505
337	3,69	19,84	506
228	2,20	17,64	515
910	6,44	11,20	499
658	3,14	8,06	500
840	2,68	5,38	481
∞	5,38		

Die Reaktionskonstanten sämtlicher Tabellen, mit Ausnahme der Tab. 1, weisen einen langsam sinkenden Wert auf. In den Tab. 6 und 7 liegt der Endwert von k_2 sogar um 12% niedriger als der Anfangswert. Ein solcher Gang des Konstanten kann freilich durch Anwesenheit von etwa $^1/_2$% wesentlich beständiger, aber unter Säurebildung doch zerfallender Substanz erklärt werden. Die richtige Erklärung liegt jedoch wahrscheinlich darin, daß die Bedingungen während des Versuches sich erheblich ändern. So ist die Reaktionslösung auf mehr als ihr dreifaches Volumen vermehrt, und die Konzentration der reagierenden Substanz auf $^2/_{100}$ des ursprünglichen vermindert worden. Unter solchen Umständen und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die reagierende

Substanz ein Elektrolyt ist, muß der Gang in den Reaktionskonstanten sogar als unerwartet klein angesehen werden.

Eine zweite Variation der Reaktionskonstanten der Tab. 1—7 wird von der folgenden Tatsache verursacht. Wie oben angeführt, zerfällt eine neutrale Salzlösung der α-Brombuttersäure schneller als eine saure. Nun wird die Lösung aber sogleich nach dem Neutralisieren wieder sauer und müßte darum eigentlich ständig wieder neutralisiert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint inzwischen von der Wasserstoffionenkonzentration hauptsächlich dadurch abzuhängen, daß die in saurer Lösung freigemachte Brombuttersäure ziemlich beständig ist.[20]) Wenn somit eine Salzlösung von 0,01 Mol. bei einer der ersten Neutralisationen 4,70 ccm 0,10 n-Bariumhydroxyd verbraucht (Tab. 4), so hat diese Lösung während der entsprechender Zeit im Mittel 2,3 % ihrer Salzmenge als freie Säure gehabt, sie muß also eine entsprechend kleinere Reaktionskonstante aufweisen. Die Tab. 4 und 5, die für ihre zwei ersten Ablesungen ungefähr denselben Wert von k_2 aufweisen, zeigen für die nächstfolgenden Werte den angedeuteten Unterschied; bald erreichen aber die Reaktionskonstanten der beiden Tabellen für die entsprechenden Konzentrationen denselben Wert, und zwar dann, wenn ungefähr 10 % der organischen Säuremenge als Oxysäure vorhanden ist (vgl. Fußnote 16).

Für die Brombuttersäurepräparate, die aus synthetischer Buttersäure gewonnen sind, geben die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes viel genauere Auskunft über die Reinheit. In den Tab. 8 und 9 sind die Resultate von zwei solchen Messungsreihen angeführt worden. Das Material für die Tab. 8 ist aus „Buttersäure normal ‚Kahlbaum'", und das für Tab. 9 aus Kahlbaumscher „Buttersäure normal gereinigt", nach der S. 302 beschriebenen Methode hergestellt worden. Die Säuren wurden mit Perlenkolonne destilliert und in mehreren Fraktionen aufgefangen.

In den Tab. 8—9 bedeuten:

n: die Nummer der Fraktion bei der Destillation,
m: das Gewicht der Fraktion in Gramm,
D_{15}^{15}: die bei 15° gefundene Dichte auf Wasser von derselben Temperatur bezogen und
$\ddot{A}$: das gefundene Äquivalentgewicht.

Zu der Tab. 8 ist noch zu bemerken, daß die Fraktion I den Sdp. 110—112° bei 15 mm hatte, während sämtliche folgende Fraktionen bei 112—113° und 15 mm übergingen.

[20]) Vgl. auch die zitierten Abhandlungen, wo auch größere Wasserstoffionenkonzentrationen vorkommen.

Tabelle 8

n	m	D_{15}^{15}	$\ddot{A}$
1	8,0	1,5570	164,9
2	13,0	1,5708	166,5
3	18,5	1,5730	167,1
4	60,5	1,5733	167,4
5	38,0	1,5744	167,0
6	13,5	1,5752	167,7

Tabelle 9

n	m	D_{15}^{15}	$\ddot{A}$
1	44,5	1,5759	165,2
2	40,0	1,5794	166,4
3	74,5	1,5784	166,8
4	84,0	1,5753	167,1
5	55,5	1,5784	167,8

Die Fraktion I ist also als Vorlauf anzusehen. Sie roch auch nach Buttersäure, deren Anwesenheit sich fernerhin durch Dichte und Äquivalentgewicht bemerkbar machte. Bromwasserstoff konnte dagegen auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Während Perkin[9]) für die α-Brombuttersäure $D_{15}^{15} = 1{,}5723$ angibt, wurde hier für die Hauptmenge der Säure etwa 1,5733 gefunden. Die Dichte, und wahrscheinlich auch das Äquivalentgewicht, steigen regelmäßig bei der Destillation, was eine natürliche Erklärung für die Annahme bildet, daß anfangs unveränderte Buttersäure, später Dibrombuttersäure als Verunreinigung mit übergehen.

Anders liegt die Sache bei der Tab. 9. Hier sind sämtliche Dichten höher und wechseln unregelmäßig. All das läßt sich gut durch die Annahme erklären, daß außer Buttersäure und Dibrombuttersäure auch Bromessigsäure anwesend ist (vgl. unter 8., S. 286), und daß diese schwieriger als Buttersäure entfernt werden kann. Erst das vierte Destillat scheint ziemlich frei davon zu sein.

9. Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse ist durch den Vergleich folgender Teile der Tab. 4, 6 und 7 bestimmt worden.

Tab.	Temp.	$(a-x)$	$k_2 \cdot 10^6$	$(a-x)$	$k_2 \cdot 10^6$
4	25°	96–75	17,2	51–37	16,8
6	45°	99–70	526	50–37	518
7	45°	99–70	527	50–37	511
$\sqrt{k_{45}/k_{25}}$			5,53		5,53

In dem Temperaturgebiet 25—45°C ist somit im Mittel der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit 5,53.

Darstellung der α-Brombuttersäure nach der Hell-Volhardschen Methode

Die Methode gründet sich bekanntlich auf die drei Reaktionen:[21])

II $3\,HOCO.CH_2.C_2H_5 + P + 5\,Br = 3\,BrCO.CH_2.C_2H_5 + HPO_3 + 2\,HBr$,

III $3\,BrCO.CH_2.C_2H_5 + 3\,Br_2 = 3\,BrCO.CHBr.C_2H_5 + 3\,HBr$,

IV $3\,BrCO.CHBr.C_2H_5 + 3\,H_2O = 3\,HOCO.CHBr.C_2H_5 + 3\,HBr$.

Nach diesen Formeln werden für 3 Mol. (264 g) Buttersäure 1 Atom (31 g) Phosphor und 11 Atome Brom (880 g = 275 ccm) verbraucht. Schon Hell und sein Schüler Gantter[22]) fanden bei der Darstellung der Dibromkorksäure, daß die Phosphormenge auf weniger als 0,05 % der Säuremenge vermindert werden konnte, und daß es somit genügt, einen Teil der Säure in Reaktion mit Phosphorbromid zu bringen. Sowohl gelber als roter Phosphor wurden damals benutzt.[23])

Die obenerwähnten Abänderungen der Darstellungsweise der bromsubstituierten Verbindung sind somit nichts Neues; sie sind aber, ebenso wie andere Abänderungen bei der Synthese der α-Brombuttersäure, von mir genauer verglichen worden. Hierbei hat es sich gezeigt, daß es ganz gleich ist, ob gelber oder roter Phosphor angewandt wird und ob die nach Formel (II) berechnete Phosphor- und Brommenge angewandt wird oder statt dessen z. B. nur ein Drittel davon. — Im letzten Falle wird an diesen Substanzen und auch an Zeit gespart. — Für die Reinheit des Produktes ist auch gleichgültig, ob der bromsubstituierte Säurebromid zum Zerlegen (Formel IV) „langsam in viel warmes Wasser gegossen wird“[24]) oder mit etwa der berechneten Menge Wasser in den Reaktionskolben versetzt wird. Der Ausbeute nach ist die letzte Methode vorzuziehen, dies um so mehr, als es nicht nötig ist, die so erhaltene Säure mit Wasser zu waschen, um den Bromwasserstoff zu entfernen.

Die angeführten Variablen wurden alle je für sich bei Synthesen aus Kahlbaumscher „Buttersäure gereinigt“ in

---

[21]) Über Reaktionsmechanismus vgl. z. B. Ber. 45, 2162 (1912) und Chem. Soc. London 121, 1161 (1922).

[22]) Ber. 15, 142 (1882). [23]) Vgl. Zelinski, Ber. 20, 2026 (1887).

[24]) Beilstein IV. Aufl.; Ber. 33, 2387 (1900).

Anwendung gebracht. Nachdem oben bereits die Resultate mitgeteilt worden sind, sei im folgenden noch die bequemste Arbeitsmethode mitgeteilt.

Für die Synthese benutzt man praktischerweise einen Claisenkolben, dessen Abführungsrohr abgeschmolzen worden ist. In den gebogenen Schenkel des Kolbens wird ein gut wirkender Rückflußkühler eingesetzt, was je nach der Größe des Kolbens mittels eines Gummistöpsels oder eines doppelt gelegten Gummischlauchs geschehen kann. In den für die Siedecapillare bestimmten Schenkel wird ein Tropftrichter mit einem bis in die Flüssigkeit reichenden Rohr eingesetzt. — Im Handel gibt es fertige Apparate mit Glasschliffen, die als Bromierungsgefäße sehr geeignet sind. Es sind das Varianten des „Corleisschen Lösekolben für Kohlenstoffbestimmung in Eisen". Die Fig. 1 zeigt eine der bequemsten Modelle an.[25])

Fig. 1

In dem Kolben werden 4,6 g roter Phosphor (30% der aus der Formel II berechneten Menge) mit 132 g (1,5 Mol.) Buttersäure übergegossen. (Wenn gelber Phosphor angewandt wird, muß man erst die Buttersäure und dann den Phosphor einführen. Weiter ist es in diesem Falle für eine ruhige Bromwasserstoffentwicklung vorteilhaft, einige höchstens erbsengroße Scherben von unglasiertem Steingut oder dergleichen, mit ein wenig Bleidraht umwickelt, in die Säure zu legen.) Der Kolben wird nun über einem Glycerinbad befestigt, von dem Kühler mit Glasleitung nach einem Absorptionsgefäß für das entweichende Bromwasserstoffgas versehen und das Kühlwasser angestellt. Brom (insgesamt 100—102 ccm, also 7—9% Überschuß für die angewandte Phosphormenge) wird nun aus dem Tropftrichter ziemlich langsam zufließen gelassen. Schon nach dem Zuführen von einigen Kubikzentimetern setzt eine ruhige Bromwasser-

[25]) Der Druckstock der Fig. 1 ist freundlichst von der Firma Franz Hugershoff, Leipzig, überlassen worden.

stoffentwicklung ein, die aber bald nachläßt. Die Bromzufuhr wird abgebrochen, sobald die Gasschicht über der Säure durch Brom wesentlich gefärbt ist. Das Glycerinbad wird nun so weit gehoben, daß eben der unterste Teil des Kolbens in das Glycerin eintaucht und das Glycerin bis etwa 120° erhitzt. Brom wird nun wieder zugesetzt, aber nur in demselben Maße, als es verbraucht wird, so daß das abgehende Gas nur schwach gefärbt ist. Unter diesen Bedingungen wird ein kräftiger Gasstrom erhalten. Durch langsames Erhöhen der Temperatur des Bades auf 140° und gleichzeitig verminderten Anspruch auf Farblosigkeit des entweichenden Gases kann diese Bromierungsgeschwindigkeit während des größten Teils des Versuches beibehalten werden. Gegen Ende des Versuches wird die Gasentwicklung langsamer und der Bromüberschuß in der Lösung muß größer gehalten werden. Um eine möglichst vollständige Bromierung zu erreichen, muß nach dem Zusetzen der letzten Brommenge noch 10—15 Minuten erhitzt werden. Sollte das Gas über die Flüssigkeit während dieser Zeit nicht von Brom ziemlich kräftig gefärbt sein, muß noch etwas Brom zugefügt werden.[26]) Die Temperatur in der Reaktionsflüssigkeit beträgt 100—115° bei 140° im Bade.

Nach dem Bromieren wird das Bad entfernt und 12 ccm Wasser werden in kleinen Portionen und unter zeitweiligem Umschwenken zugesetzt. Man muß darauf achten, daß die ersten Portionen wirklich eine Gasentwicklung hervorrufen. Diese kann nämlich sonst später beinahe explosionsartig eintreffen. Nach dem Zusetzen des Wassers wird das Bad wieder gehoben und einige Minuten bei 140° gehalten. Die Zerlegung des Säurebromids geht in einigen Minuten vor sich, und die ganze Synthese verläuft bis hierher in weniger als $1^1/_2$ Stunden.

Die Hauptmenge der Reaktionsmasse wird direkt in den Destillierkolben übergeführt, der Rest mit der am Boden liegenden Phosphorsäure aber erst in einen Scheidetrichter, um die Phosphorsäure abzutrennen. Beim Evakuieren entweichen

---

[26]) Hierbei werden doch kleine Mengen von einer Dibrombuttersäure gebildet (vgl. S. 300). Beim Erhitzen auf dem Wasserbade von 20 g Buttersäure mit Brom in 30prozent. Überschuß und Phosphor während 20 Stunden wurden neben der Monobrombuttersäure nur etwa 5 % Dibrombuttersäure gebildet. Ber. 24, 2220 (1891).

Mengen von Bromwasserstoff und beim Destillieren erhält man nur einige Tropfen Vorlauf. Die Hauptmenge geht z. B. mit 13 mm Hg bei 108—110° über, wenn mit mäßiger Geschwindigkeit destilliert wird. Die Ausbeute liegt immer über 90% der auf Buttersäure berechneten. Beim Redestillieren wird ein Produkt von ganz konstantem Siedepunkte erhalten. $Sdp._{13}$ 108°, $Sdp._{14}$ 110°. Über die Reinheit des mit Perlenkolonne destillierten Produktes vgl. unter Punkt 8, S. 299—300.

Zusammenfassung

Die käufliche Buttersäure wird gegenwärtig in verschiedener Weise hergestellt: direkt durch Gärung, durch Oxydation eines bei der Gärung erhaltenen Butylalkohols und aus Acetylen. Zur Darstellung von α-Brombuttersäure eignet sich die durch Destillation gereinigte Gärungsbuttersäure nicht; dies im Gegensatz zu den Angaben von E. Fischer.[7]) Man erhält nämlich ein unreines Präparat, das unter anderem mehrere Prozente einer in neutraler und alkalischer Lösung unbeständigen Verbindung enthält.

Schon die billigen, nur durch Destillation gereinigten Präparate der synthetischen Buttersäure (aus Acetylen) geben eine Brombuttersäure, die reiner ist und keine unbeständige Verunreinigung enthält.

Vollkommen reine Brombuttersäure kann jedoch nur aus den reinsten Buttersäurepräparaten durch sorgfältige Arbeit gewonnen werden.

Die bequemste Ausführung der Synthese von α-Brombuttersäure ist auf den S. 302—304 angegeben worden.

Die in neutraler wäßriger Lösung scheinbar monomolekular verlaufende Hydrolyse der brombuttersauren Salze ist von der Konzentration innerhalb weiter Grenzen ziemlich unabhängig. Die Reaktion hat aber den recht großen Temperaturkoeffizienten 5,53.

Als II. Mitteilung wird „die Zerlegung der racem-Brombuttersäure“ folgen.

Örebro (Schweden), September 1932.